

На правах рукописи

ХАСАНОВ Ринат Радикович

**УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ И РУДОГЕНЕЗ ПАЛЕОЗОЙСКИХ
УГЛЕНОСНЫХ ФОРМАЦИЙ ЦЕНТРАЛЬНОЙ ЧАСТИ ВОЛГО-
УРАЛЬСКОЙ АНТЕКЛИЗЫ**

25.00.06- Литология

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора геолого-минералогических наук

КАЗАНЬ, 2006

Работа выполнена на кафедре полезных ископаемых и разведочного дела Казанского государственного университета им. В.И. Ульянова-Ленина.

Официальные оппоненты:

доктор геолого-минералогических наук,
профессор М.В.Голицын

доктор геолого-минералогических наук,
главный научный сотрудник У.Г.Дистанов

доктор геолого-минералогических наук,
старший научный сотрудник В.И.Копорулин

Ведущая организация: ВСЕГЕИ им. А.П. Карпинского
(г. Санкт-Петербург)

Защита состоится «29» июня 2006 г. в 14.00 часов на заседании Диссертационного совета Д212.081.09 в Казанском государственном университете по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 4/5, КГУ, геологический факультет, ауд. 211

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. Н.И.Лобачевского Казанского государственного университета

Ваш отзыв на автореферат просим направлять в двух экземплярах заверенных печатью по адресу: г.Казань, ул.Кремлевская, 4/5, КГУ, геологический факультет

Автореферат разослан « » мая 2006 г.

Ученый секретарь Диссертационного
Совета, доктор физико-математических
наук

Н.М. Низамутдинов

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность. Угленосные формации – типичные осадочные образования, широко распространенные в земной коре. Научный и практический интерес к ним продиктован, главным образом, из-за углей, представляющих собой ценное энергетическое и технологическое сырье. Благодаря геохимическим свойствам органических веществ (ОВ), с углями ассоциирует широкий круг полезных ископаемых, заключенных в самом угле, вмещающих породах и смежных неугленосных осадочных толщах. Ископаемые угли часто являются носителями скрытых форм оруденения и используются как комплексное сырье. На территории Волго-Уральской антеклизы сконцентрированы многочисленные проявления ископаемого угля и непромышленных скоплений металлов, между которыми наблюдаются парагенетические связи. Изучение их взаимоотношений позволяет реконструировать условия формирования и эволюцию бассейнов углеобразования, выявить закономерности распределения металлов, обусловленных размещением ОВ, а также осуществлять согласованный прогноз и поиски полезных ископаемых (органических и металлических). Вопросы рудогенеза металлов в угленосных формациях рассматриваемой территории до настоящего времени исследованы недостаточно полно.

Объект исследования - палеозойские угленосные формации центральной части Волго-Уральской антеклизы и связанные с ними концентрации рудного вещества.

Цель и задачи исследований. Цель работы заключалась в изучении условий формирования угленосных формаций и сопутствующих типов оруденения, обосновании на основе генетических факторов их геологических соотношений.

В связи с поставленной целью решались следующие задачи:

- выяснение условий формирования угленосных и пространственно сопряженных с ними осадочных формаций;
- выявление основных закономерностей изменения состава и геохимических особенностей ископаемых углей;
- определение геолого-геохимических факторов углеобразования, обуславливающих особенности рудной геохимии и минералогии угленосных формаций;
- развитие теоретических вопросов осадочного рудогенеза на основе генетических связей рудо- и углеобразующих процессов;
- установление закономерностей размещения углей и сопутствующего оруденения, их теоретическое истолкование и рекомендации по согласованному исследованию объектов угольной и рудной геологии.

Научная новизна исследования заключается в том, что в едином генетически связанном комплексе рассматриваются угленосные формации и

рудопроявления металлов в палеозойских отложениях востока Восточно-Европейской платформы. В результате:

1. Впервые проведено комплексное литолого-геохимическое исследование угленосных и сопряженных с ними формаций с позиций влияния углеобразующих процессов на рудогенез металлов.

2. Получены новые данные по металлоносности углей и выявлены закономерности распределения в них элементов-примесей (ЭП), в том числе редкоземельных (РЗЭ).

3. Установлены факторы различия химизма неорганического вещества нижнекаменноугольных и пермских углей.

4. Уточнены представления о роли ОВ в механизме осадочного минералообразования и рассмотрены генетические модели рудогенеза в угленосных формациях и их обрамлении.

5. Выявлены закономерности углеобразования, обусловленные палеогеографической эволюцией рассматриваемой территории.

Научная и практическая ценность. Совместно с соавторами разработаны и предложены:

- методика типизации пород по геохимическим признакам, основанная на зависимости концентрационных соотношений микроэлементов в минералах от условий осадконакопления;

- комплекс мероприятий по поискам и оценке визейских и пермских угольных залежей;

- рекомендации по разведке глубокозалегающих визейских углей с использованием фонда нефтяных скважин и по направлениям использования углей.

Полученные результаты представляют практический интерес в связи с прогнозом и поисками МПИ, т.к. позволяют повысить эффективность поиска рудных месторождений на основе закономерного размещения ископаемого ОВ в осадочных формациях. Исследования проводились по заказу ТРКЗ, Геолкома и МЭПР РТ, выполнении грантов АН РТ и хозяйственных работ с ТГРУ ОАО «Татнефть».

Исходные материалы исследований и достоверность результатов. В основу диссертации положены результаты многолетних исследований и научных обобщений по литологии, геохимии и минерогенезу разновозрастных осадочных формаций Татарского свода и его обрамления. Использованный в работе фактический материал был собран и систематизирован в период выполнения научно-исследовательских работ по изучению угленосности и геоэкологических исследований территории Татарстана в 1994-2001 гг. В процессе работы был изучен материал более 500 скважин, вскрывших отложения девона, карбона и перми, проанализирован большой объем кернового материала, произведено литолого-геохимическое изучение раннекарбоновых (визейских) и пермских пород по разрезу опорных и

поисковых скважин и естественных обнажений. Достоверность результатов, полученных автором, определяется представительным объемом экспериментальных данных по составу углей, вмещающих пород и рудных образований.

Личный вклад автора заключается в определении направления исследований и постановке задач, решение которых отражено в данной работе. Автор осуществлял руководство или принимал участие на всех этапах выполнения указанных работ, непосредственно изучал литолого-геохимические особенности углей, вмещающих пород и их рудной составляющей. В опубликованных с соавторами статьях автору принадлежат постановка задачи, большая часть результатов экспериментальных исследований, их интерпретация и обобщение результатов. Основные научные результаты по теме диссертации получены самостоятельно. Материалы, представленные в работе без библиографических ссылок, являются авторскими.

Основные защищаемые положения:

1. Эволюция геолого-геохимических условий углеобразования и его цикличность носит в центральной части Волго-Уральской антеклизы закономерный характер, обусловленный тектонической перестройкой территории и последовательным смещением климатических зон с различным режимом влажности, что может служить основой для прогнозно-минерагенических исследований.

2. Специфика вещественного состава палеозойских углей (сернистость и химизм неорганического вещества) определяется характером минерального питания и особенностями геохимического режима торфяников, которые меняются в зависимости от изменения первичных факторов (геодинамическая позиция, климат, состав областей денудации и др.) осадконакопления на рассматриваемой территории.

3. Фоновое содержание элементов-примесей и их ассоциации в палеозойских углях определяются преимущественно характером минерального питания торфяников и зависят от состава пород обрамления. Концентрирование элементов-примесей происходит в процессе эпигенетического преобразования углей в результате метаморфизма (германий в каменноугольных углях) и инфильтрационно-диффузионных процессов на контакте угольного пласта с вмещающими отложениями (РЗЭ в каменноугольных и пермских углях, халькофилы – пермских углях).

4. Концентрирование металлов до рудных концентраций захороненными растительными остатками происходит в отложениях аридного литогенеза, где они представляют собой локальные геохимические барьеры. Основными механизмами концентрации рудного вещества являются сорбция металлов компонентами разлагающейся органики и биогенное сульфид-

дообразование в растительных остатках при условии контакта с морскими водами – источником сульфат-иона.

Публикации и апробация работы. Соискателем опубликовано 115 научных работ, из них 45 посвящены теме диссертации, в том числе 8 монографий (в соавторстве) и 29 статей в научных журналах, сборниках, материалах и трудах конференций, 8 работ опубликовано в тезисной форме. Приведенный в автореферате список публикаций полностью отражает основные результаты диссертации. Основные положения и результаты работы докладывались и обсуждались на ежегодных итоговых научных конференциях Казанского государственного университета, представлялись на семинарах и конференциях различного ранга: The International section on Mathematical methods in Geology and the VI-th International Symposium on Application of Mathematical methods Computers in Mining, Geology and Metallurgy (Prague, Czech Republic, 6-10 October 1997); The Strzelecki International Symposium on: The Permian of Eastern Tethys: Biostratigraphy, Palaeogeography and Resources (Melbourne, Australia, 30 November-3 December 1997); Международный симпозиум "Верхнепермские стратотипы Поволжья" (Казань, 27 июля- 4 августа 1998 года); X угольное совещание (Ростов-на-Дону, 27-30 сентября 1999 года), Российское совещание по органической минералогии (Петрозаводск, 13-17 июня 2005 года), XI угольное совещание (Ростов-на-Дону, 15-17 ноября 2005 года) и др.

Основные результаты работы опубликованы в журналах «Изв.вузов: Геология и разведка», «Геология нефти и газа», «Георесурсы», «Разведка и охрана недр», а также в монографиях «Петрографические типы визейских углей Камского бассейна» и «Угольная база России» (1 том).

Структура и объем работы. Диссертация объемом 301 страницы состоит из введения, 8 глав и заключения, включает 21 таблицу, 49 рисунков, и список использованных источников 303 наименований.

Автор признателен А.С. Борисову, В.М. Винокурову, И.Н. Пенькову, А.А. Тимофееву, В.М. Голицыну, А.И. Бахтину, Б.В.Бурову, В.Г. Изотову, Г.А. Кринари, Д.К.Нургалиеву и сотрудникам геологического факультета КГУ за постоянный интерес к работе и моральную поддержку.

Искреннюю благодарность автор выражает А.А. Галееву, Н.С. Гатиятуллину, Ш.З. Гафурову, И.А. Ларочкиной, Л.Я. Кизильштейну, В.А. Косинскому, А.А. Гонцову, В.Г. Коломенской, А.А. Новикову, Б.В. Успенскому за помощь, консультации и советы при выполнении совместных работ.

Содержание работы

1. ОСНОВНЫЕ ЧЕРТЫ ГЕОЛОГИИ И РАЗВИТИЯ ВОЛГО-УРАЛЬСКОЙ АНТЕКЛИЗЫ

Волго-Уральская антеклиза – крупнейшее тектоническое сооружение на востоке Восточно-Европейской платформы. Ограничением антеклизы служат позднепротерозойские авлакогены (Пачелмский, Среднерусский), Уральская складчатая система и Тиманская гряда. Центральное положение в антеклизе занимают Татарский свод и структуры его обрамления. Татарский свод расчленен Прикамским разломом на Северный и Южный. Кристаллический фундамент архей-протерозойского возраста перекрыт осадочным чехлом, сложенным в позднепротерозойскую, палеозойскую и мезозойско-кайнозойскую эры тремя крупными комплексами отложений. Мощность осадочного чехла варьирует от 1500 м до 5000 м. В развитии Волго-Уральской антеклизы выделяются докембрийский (рифей-венд), каледонский (ранний палеозой), герцинский (средний девон-ранний триас) и альпийский (от позднего триаса до настоящего времени) этапы тектонической активизации. Формирование осадочного чехла связано с герцинским этапом. В развитии территории в позднем палеозое наблюдается цикличность, выраженная в повторяемости условий, благоприятных для образования угленосных толщ. Выделяются 3 главные эпохи углеобразования – в девоне (франский ярус), раннем карбоне (визейский ярус) и перми (казанский ярус) с периодами максимума и затухания в каждом из них.

2. МЕТОДОЛОГИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Состояние проблемы и изученность. В этой части главы охарактеризованы степень изученности вопроса о накоплении ОВ на рассматриваемой территории и его геологического парагенезиса с рудным веществом. Методической основой исследований является анализ причин периодичности углеобразования в палеозойскую эру. Изучением угленосности рассматриваемой территории в разное время занимались М.Э. Ноинский, В.Н. Тихий, И.Ф. Белова, П.И. Бутов, Ф.Н. Чернышев, В.П. Нехорошев, В.А. Чердынцев, Е.Н. Ларионова, А.Г. Забиров, З.З. Нугманова, А.В. Шишкин, Г.Н. Шубаков, В.А. Котлуков, Н.И. Кононенко, Н.Н.Погребнов, И.А. Ларочкина, Ш.З.Гафуров и многие другие. История палеозойского углеобразования и основные характеристики углей изложены в монографиях А.П. Блудорова (1964, 1964а). С пермскими углепроявлениями тесно контактируют проявления медного оруденения, парагенетически связанного с красноцветными отложениями (Л.М. Миропольский, В.И.Игнатъев, В.А.Полянин, В.Г.Изотов, А.М.Лурье, С.П. Бобров, В.Г.Чайкин, Ф.А.Закирова и многие другие). Вопросы связи рудообразования с нефтидогенезом разрабатываются А.А. Озолом (2002).

Методика и виды исследований. Поставленные задачи решались методами литолого-фациального, геохимического, металлогенического и палеогеографического анализов. Особенно большое значение имели литолого-геохимические исследования, позволившие выяснить геохимию осадочных процессов. Задачи исследований не ограничивались только изучением состава ископаемых углей и связанного с ними рудогенеза металлов. Был рассмотрен также парагенезис (климатические причины) континентальных угленосных и морских углеродистых (сероцветных) отложений, особенности и причины их металлоносности. В задачи исследований входило также выявление и объяснение факторов, определивших их синхронное накопление. Для изучения фактического материала был применен широкий комплекс аналитических методов. Вещественный состав исследуемых образцов изучался стандартными оптико-микроскопическими методами в проходящем и отраженном свете с использованием результатов рентгенофазового анализа. Петрографическое изучение углей проводилось специалистами ВНИГРИуголь (г. Ростов-на-Дону). Геохимические исследования пород и руд основаны на результатах химического анализа РЗЭ и приближенно-количественного спектрального анализа на 25-30 элементов. Анализы выполнены в лабораториях кафедры полезных ископаемых и разведочного дела Казанского ГУ, ЦНИИГеолнеруда (г. Казань), ВНИГРИуголь и Южгеология (г. Ростов-на-Дону). Использование приближенно-количественного спектрального анализа обусловлено его экспрессностью и широкими возможностями для решения практических геологических задач, особенно в сочетании с методами математической статистики. Важным компонентом исследуемых образцов является сингенетичное органическое вещество, для исследования которого были привлечены методы гамма-спектрометрии (экологический факультет КГУ) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), позволившие решить ряд специфических вопросов при моделировании физико-химических параметров среды рудообразования. ЭПР-исследования выполнялись в лаборатории ФМА при НИЧ КГУ.

Методические приемы изучения угленосных толщ и парагенного с ними оруденения заключаются в применении широкого комплекса лабораторных исследований. Ввиду чрезвычайного разнообразия природных форм ОВ, вопросы его влияния на образование и локализацию различных типов оруденения эффективно решаются только геологическими методами на основе анализа соотношений ОВ-содержащих и рудных объектов.

3. ПАЛЕОЗОЙСКИЕ УГЛЕНОСНЫЕ ФОРМАЦИИ

Девонская угленосная формация. Результаты геологических исследований девонских отложений опубликованы в многочисленных научных работах (Блудоров, 1964; Егоров, 1985; Филлипова и др., 1958; Алиев, Ба-

танова, Хачатрян и др., 1978 и др.). В данном разделе приводится краткая характеристика основных черт девонского литогенеза на территории Волго-Уральской антеклизы. Основное внимание уделяется условиям накопления терригенного и аквагенного ОВ, оказывающего влияние на литолого-геохимические особенности среды осадконакопления. Девонские отложения Восточно-Европейской платформы залегают несогласно на породах кристаллического фундамента и сложены преимущественно морскими карбонатно-терригенными породами. Первые многочисленные проявления углистого детрита и лигнитизированных растительных остатков встречаются на рассматриваемой территории в отложениях живетского яруса (муллинский горизонт). Наибольшие концентрации захороненного ОВ отмечаются в отложениях верхнего девона (франский и фаменский ярусы), где они связаны с условиями континентального и морского осадконакопления. Богатые ОВ породы морского происхождения отмечаются в саргавском (шугуровском) горизонте (восток Татарстана) – это черные глинистые (битуминозные) известняки с включениями пирита и зеленовато-серые, пиритизированные аргиллиты. Максимальное содержание ОВ связано с семилукским (доманиковым) горизонтом, который сложен чередованием кремнистых известняков, мергелей, высокоуглеродистых силицитов с углефицированными растительными остатками и прослоями горючих сланцев. Доманикоидные фации во впадинах отмечаются практически на всей центральной части Волго-Уральской антеклизы.

Многочисленные находки лигнитов и первые проявления ископаемых углей (Тихий, 1952, Блудоров, 1964), не имеющие промышленного значения, связаны на рассматриваемой территории с франским ярусом. Угленосная толща мощностью до 40 м приурочена к верхней части франского яруса (воронежский горизонт) в Казанско-Кировском прогибе. В ее составе вскрыты два тонких (0,6 м и 0,1 м) пласта метаморфизованных до каменно-угольной стадии углей. В девонском периоде углеобразование в наземных условиях еще не получило должного развития. Остатки углефицированной растительности отмечаются большей частью в отложениях, формировавшихся в прибрежных условиях.

Анализ девонского осадконакопления позволяет выявить следующую эмпирическую закономерность – появление наземной растительности и паралическое углеобразование хронологически сопутствуют отложению концентрированных масс ОВ в морских условиях.

Каменноугольная угленосная формация. С ней связаны наибольшие ресурсы ископаемых углей. Визейская угленосная формация включает (снизу вверх) косьвинский (в объеме выделявшихся ранее верхнеелховских отложений), радаевский, бобриковский и тульский горизонты. Верхняя стратиграфическая граница представлена карбонатными породами алексинского горизонта визейского яруса, нижняя карбонатными породами ки-

зельевского горизонта турнейского яруса. Литолого-фациальный состав угленосной формации меняется в зависимости от структурной приуроченности. Различаются сводовый, бортовой, депрессионный и эрозионно-карстовый типы разрезов, каждый из которых характеризуется определенной мощностью и литолого-фациальными особенностями (Алиев, Яриков, Хачатрян, 1975, Гафуров, 1999). В визейской угленосной формации распространены песчаники, алевролиты, аргиллиты, известняки, доломиты, углистые аргиллиты и ископаемые угли, достигшие большей частью каменноугольной стадии метаморфизма. Большинство перечисленных пород встречаются на разных стратиграфических уровнях угленосной формации.

Закономерности размещения угольных пластов в Камском бассейне обусловлены палеотектоническими и палеогеоморфологическими условиями (Гафуров, 1999). Мощные угольные пласты приурочены понижениям на поверхности турнейской карбонатной толщи, в образовании которых по данным И.А. Ларочкиной (1984, 1987) принимали участие процессы эрозии и карста. Контуры угольных залежей контролируются границами врезов. В угленосных отложениях радаевского-бобриковского горизонтов, заполняющих эрозионно-карстовые врезы, выделено до трех уровней углеобразования (Блудоров, 1964). Угольный пласт «Основной», самый значительный по мощности, приурочен к бобриковскому горизонту и залегает в средней части угленосной формации (Ларочкина, 1995; Гафуров, Хасанов, 1999; Гафуров, 1999; Гафуров, Хасанов, 2000). Пласт подстилается и перекрывается в основном аргиллитами, редко алевролитами.

Мощность угленосной формации, заполняющей врезы, составляет 40-90 м и увеличивается в северном направлении, достигая 165 м. В том же направлении увеличивается мощность угольного пласта «Основной». Его максимальная мощность (около 40 м) зафиксирована в Красно-Ярской залежи, расположенной в юго-восточной периферии Северо-Татарского свода. Строение пласта изменчиво. В пластах сложного строения отмечаются от 1 до 4 породных прослоев, сложенных аргиллитами, углистыми аргиллитами и редко известняками (Удмуртия).

К настоящему времени на территории Татарстана выделено 95 залежей визейских углей, расположенных на восточном борту Мелекесской впадины, северо-западной периферии Южно-Татарского свода и северо-восточной периферии Северо-Татарского свода. Региональные закономерности строения угольных залежей заключаются в следующем. По мере удаления от купольной части Южно-Татарского свода увеличиваются площади залежей и количество угольных пластов (от 1-2 до 3), а мощность угольного пласта «Основного» уменьшается. В зоне Камско-Кинельской системы прогибов количество угольных пластов небольшой мощности возрастает до 15. Угольные пласты косьвинского и тульского горизонтов

весьма тонкие, линзообразные, с простым строением. Они отражают начальную и завершающую стадию углеобразования соответственно.

Пермская угленосная формация практического значения не имеет, но характеризует своеобразие условий пермского осадконакопления. Пермские отложения представлены эвапоритами, морскими, прибрежно-морскими, лагунными и континентальными осадками. Они образуют, по В.И. Игнатьеву (1976), с одной стороны целостную систему преимущественно карбонатных морских и лагунных образований (пермо-карбон), с другой – единую, сложно построенную красноцветную мегаформацию (пермо-триас). Повышенные концентрации седиментогенного ОВ характерны в основном для верхнего отдела (казанский ярус), но слабые проявления углефицированных растительных остатков встречаются и в отложениях нижнего отдела (артинский ярус) ближе к Уралу (Блудоров, 1964). В главе кратко охарактеризован нижнепермский сульфатно-карбонатный комплекс пород, предшествовавший накоплению терригенной толщи.

Полифациальные верхнепермские отложения (уфимский, казанский, татарский ярусы) залегают на размытой поверхности нижнепермских отложений. Угленосный казанский ярус сложно построен. Он подразделяется на нижнеказанский и верхнеказанский подъярусы. Нижнеказанские отложения сформировались в условиях трансгрессии в преимущественно нормальной морской обстановке и на ее периферии, а верхнеказанские – большей частью на границе морских и континентальных фациальных обстановок. Нижнеказанский подъярус подразделяется (снизу-вверх) на байтуганскую, камышлинскую и красноярскую (барбашинскую) толщи, которые А.П.Блудоровым (1964) разделены на семь пачек пород, отражающих особенности условий углеобразования. В той или иной степени угленосность отмечается в 1, 3, 4, 6 и 7 пачках, но относительно крупные залежи (Голышурминское, Ижевское, Варзи-Омгинское месторождения бурых углей) связаны лишь с 1 и, в меньшей степени, с 3 пачками (соответственно: байтуганская и камышлинская толщи). В байтуганской толще с континентальными угленосными фациями первой пачки в прилегающей области морского осадконакопления коррелируют серые, богатые ОВ, иногда меденосные глины с прослоями мергелей («лингуловый» горизонт). Верхнеказанские отложения не угленосны, но содержат многочисленные углефицированные или минерализованные растительные остатки. Татарский ярус сложен пестроцветными глинисто-известняковыми породами с редкими углистыми прослоями.

Закономерности размещения пермских угольных пластов отличаются от каменноугольных. Пермские угленосные отложения залегают широкой полосой северо-западного простирания между нижним течением рек Вятки и Белой (Блудоров, 1964). Большинство углепроявлений сосредоточено на юге Удмуртии и в северо-восточной части Татарстана. Угленасыщенность

снижается к периферии угленосной площади. Наиболее крупное Голышурминское месторождение (Удмуртия) располагается между Ижевским и Варзи-Омгинским месторождениями. По всем параметрам все три месторождения аналогичны. Угли приурочены к байтуганской и камышлинской толщам нижеказанского подъяруса и образуют два-три пласта мощностью от первых см до 1,4 метра. В Башкирии известно Ашальчинское месторождение. Остальные изученные углепроявления имеют малую мощность и небольшое распространение. Строение угольных пластов простое и сложное. Пермские угленосные отложения залегают субгоризонтально, содержат прослои морских пород и по всем признакам относятся к паралическому типу.

Условия залегания и строение угольных пластов свидетельствуют о различии палеогеографических и ландшафтных условий углеобразования в палеозое. Потенциально промышленные концентрации ОВ сосредоточены в двух относительно узких стратиграфических диапазонах – в бобриковском горизонте визейского яруса нижнего карбона и камышлинской толще нижеказанского подъяруса верхней перми.

4. СОСТАВ И ПОПУТНЫЕ КОМПОНЕНТЫ УГЛЕЙ

Состав углей позволяет проследить эволюцию условий осадконакопления в рассматриваемом регионе и объяснить особенности протекающих процессов. Характеристика углей приведена на основе результатов наших исследований и с использованием материалов предшественников (Котлуков, 1958; Блудоров, 1964).

Петрографический состав. В разделе дана характеристика и главные особенности петрографического состава углей. Описание девонских и пермских углей дано по материалам А.П. Блудорова с сохранением номенклатуры оригинала. Полная петрографическая характеристика визейских углей изложена нами в атласе (Петрографические типы ..., 2001), где она приведена на основе разработанной И.Э. Вальц (1956) петрографо-анатомической классификации микрокомпонентов угольного вещества.

По А.П. Блудорову (1964а), угли верхнедевонских отложений района г. Казани гумусовые. По петрографическому составу они относятся к классу липоидолитов (кутикуловые липтобиолиты) и представлены кларендюреном смешанным, полуматовым, штриховатым, плотным, твердым, слоистым и клареном блестящим, полосчатым. Отличительной чертой девонских углей является повышенное содержание липоидных компонентов.

Визейские угли по своей природе относятся к гумусовому ряду. А.П. Блудоров (1964) по преобладанию споринита в образцах относит визейские угли к липтобиолитам, среди которых он выделяет матовые дюреновые, полуматовые кларено-дюреновые, полублестящие, дюрено-клареновые и блестящие клареновые литотипы. Петрографические исследования, прове-

денные нами в рамках тематических исследований, позволили уточнить петрографический состав визейских углей на основе их современных классификаций. В соответствии с вещественно-петрографической классификацией гумусовых углей, разработанной И.Э.Вальц, А.И. Гинзбург и Н.М. Крыловой (1968), изучаемые угли почти целиком относятся к классу гелитолитов, фюзенолитов и микстогумолитов. Липоидолиты и сапрогелитолиты встречаются редко в виде слойков в составе других петрографических классов углей. В петрографическом составе визейских углей преобладает аттрит, что, по данным И.Б. Волковой (1990), характерно для фаций топяных болот. Визейские угли характеризуются обилием мега- и микроспор, содержание которых в аттритовой массе колеблется от 10 до 80%. Сложность рельефа оболочек мегаспор (класс полушниковых – селлагинеллы) обусловлена необходимостью уменьшения испарения влаги. Из других мацералов группы липтинита отмечаются кутикула, смола, водоросли, склеротонит. Высокое содержание микрокомпонентов (мацералов) группы липтинита всеми исследователями отмечается как характерный признак визейских углей Камского бассейна. Другая их специфическая черта заключается в смене преобладающих петрографических типов и разновидностей в направлении от северной и южной периферии бассейна к центру в следующей последовательности: дюрен, дюрено-кларен, кларено-дюрен. А.П. Блудоров (1964) указывает на сходство петрографического состава углей Камского бассейна с углями Кизеловского угольного бассейна. В смене петрографических типов углей в разрезе угольных пластов закономерностей не выявлено, что не дает возможности сопоставления различных залежей по данному признаку.

Среди пермских углей А.П. Блудоровым (1964) выделяются следующие типы: кларен смешанный, дюрен-кларен смешанный, кларено-дюрен смешанный и дюрен фюзеновый. По природе они также гумусовые. Незмененные разности встречаются лишь на глубине не менее 15 метров. Угли, оказавшиеся в зоне гипергенеза, подверглись выветриванию и большей частью разрушены. В исследованных естественных обнажениях угли превращены в углисто-глинистую массу и представляют собой высокоминерализованные образования. Основным минеральным веществом является глинистая масса с преобладанием смешаннослойного иллит-монтмориллонита, цементирующая собой сульфиды железа, оксиды кремния и органические микрокомпоненты (трещиноватый коллинит, телинит, витродетринит, инертдетринит).

Физические, химические и технологические свойства углей. Девонские угли (Блудоров, 1964) имеют следующие показатели качества углей: влага - 15,6%, зольность - 9,1%, содержание серы - 2,35%. Низкая сернистость характерна для девонских углей в целом и объясняется повышенным содержанием липоидных компонентов. Угли – каменные, марки Д.

Визейские угли Камского бассейна высокосернистые, высокозольные и неоднородные по разрезу пластов (Петрографические типы ..., 2001). Уголь пласта «Основного» имеет зольность 15- 26 %, высокий выход летучих веществ – 41- 48%, сернистость – 3,1- 4,2%, теплоту сгорания (Q_s^{daf}) – 29,9-31,4 МДж/кг. Вариации основных параметров следующие: содержание углерода (C^{daf}) изменяется в пределах 64-82%, водорода (H^{daf}) – 4,13-7,23%, величина $(O+N)^{daf}$ – 15,50-19,90 %, выход гуминовых кислот – не более 2 %, показатель отражения витринита (R_0) – 0,44-0,73 %, содержание отошающих компонентов ($\Sigma OK = I + 1/3Sv$) – 6-72 %, общая влага (W_t^f) – 0,70-10,06 %. Специфика химизма визейских углей заключается в их высокой сернистости (3-5%, иногда до 9%). В составе общей серы преобладает органическая форма. Содержание сульфидной формы низкое и увеличивается в высокозольных интервалах. Максимальные величины содержаний серы приурочены к южным частям бассейна, где это связано с увеличением доли пирита (Егоркинская залежь - до 9%). Химический состав золы характеризуется преобладанием оксидов кремния и алюминия (в среднем 48,90 % и 39,73% соответственно) и низким содержанием оксидов кальция и магния. Визейские угли восстановленные, гумусовые и относятся к каменным (марка Д), участками обладают свойствами бурых (БЗ), что указывает на меньшую степень метаморфизма относительно девонских и его площадную неоднородность. Степень метаморфизма углей возрастает в южном направлении (Южно-Нурлатская залежь), что отчетливо прослеживается по изменению показателя отражения витринита (R_0). Противоположно показателю отражения витринита меняется величина ΣOK и отмечается тенденция к снижению высшей теплоты сгорания углей.

Пермские угли по своим технологическим параметрам относятся к бурым. В неизменном виде они черные, матовые, полуматовые. По А.П. Блудорову (1964) пермские угли средне-высокосернистые (2-9%), окисленные (выход гуминовых кислот до 66%), черные, матовые, полуматовые, высокозольные (зольность в среднем – 45-80%), реже полосчатые с влажностью – 20-25%. В изученных нами углепроявлениях пласты сложены, как правило, высокозольным углем и прослоями углистых глин, пропитанных гуминовыми кислотами. Количество гуминовых кислот у этих углей достигает 50-60% и даже до 80 %. Угли – высокоминерализованные с преобладанием минеральных примесей над всеми остальными компонентами (A^d – 50-64,4 %), высоким содержанием азота (3-5 %) и низким – серы (0,3-0,7%) и фосфора (от нескольких сотых до десятых долей %). Сернистость углей увеличивается в зависимости от величины зольности. В золе пермских углей (в отличие от визейских) преобладающим компонентом является кремнезем (59%) и высока доля железа. Свойства и показатели качества углей достаточно сильно меняются в пространстве. Наиболее высоким ка-

чеством угли обладают в зоне максимальной углеплотности пермских отложений.

Закономерности распределения элементов-примесей (ЭП) в угольных пластах. Исследованные угли имеют различную геохимическую специализацию. Девонские угли характеризуются специфическим составом элементов-примесей с повышенными содержаниями – Ge, P, Mo, V, Cd и Zr (табл.1). Геохимическая аномальность девонских углей может быть связана со спецификой их формирования и близостью кристаллического фундамента – источника металлов.

Исследование ЭП в визейских углях показало, что содержание большинства из них близко к угольному кларку для месторождений России и стран СНГ (табл.1). В то же время, выявлены геохимические аномалии Ge и Ag (в угле до 20-25 г/т и 8г/т соответственно). Типы их распределения варьируют в различных угольных пластах. Прослеживается слабая тенденция зависимости концентраций Ge от марочного состава углей. Впервые в визейских углях было произведено количественное определение комплекса элементов группы редких земель (РЗЭ), которые могут представлять интерес в качестве скрытых форм оруденения (рис. 1). РЗЭ характеризуются чрезвычайно неравно-

мерным распределением, как в разрезе угольных пластов, так и в различных залежах. В угольных пластах для РЗЭ (так же, как и для большинства ЭП) характерно увеличение концентраций в прикровельной и припочвенной части пласта. Зависимость от величины зольности и петрографическо-

Таблица 1

Средние содержания элементов-примесей в палеозойских углях (г/т)

Элемент	Фон в углях (Клер и др., 1988)	Девон	Карбон	Пермь
Be	2,5	2	2	4
Sc	1,8	0,1	11	14
Pb	15	17	10	24
Sn	1	1	2	2
Ga	10	6	7	10
Ge	1,5	59	2	2
Mo	2	40	4	33
Ni	10	59	21	65
Zr	50	280	159	108
Cr	18	38	38	71
P	100	348	211	481
Cd	0,5	244	0,5	0,5
V	30	42	22	63
Li	6	3	7	15
Cu	10	11	14	26
Ag	0,1	-	1	0,1
Zn	35	24	47	117
Ti	1600	588	1330	1604
Co	5	8	12	16
Mn	150	13	27	429
Sr	80	70	55	341
Ba	150	478	38	349
Y	10	6	18	25
Yb	0,9	2	2	4

го состава углей не наблюдается. Наиболее высокие концентрации обнаруживает цериевая группа (Ce, La, Nd, Pr), несколько повышено содержание Gd, Sm, Er и Y. В различных угольных залежах разброс значений по отдельным элементам достигает 2-3-х порядков, но явных закономерностей в латеральной изменчивости распределения РЗЭ не выявлено.

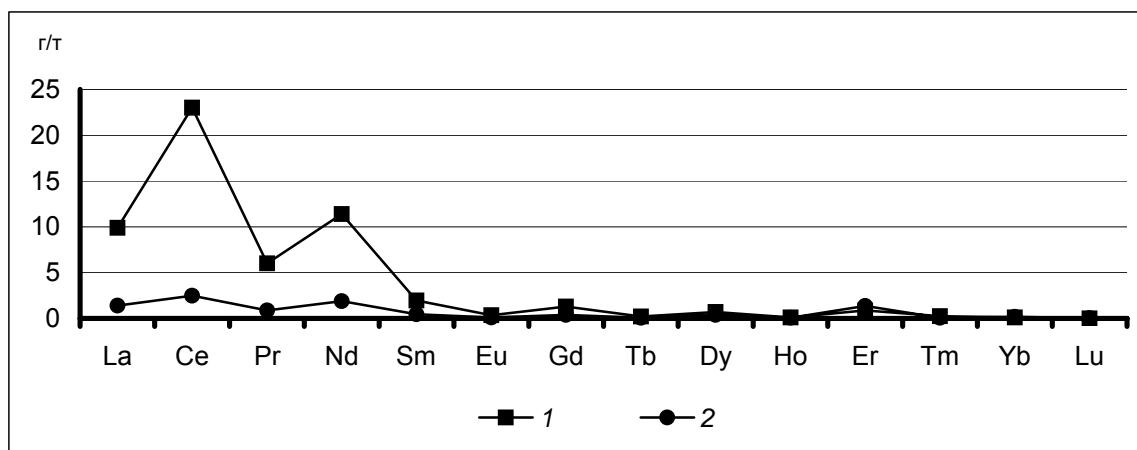


Рис. 1. Средние содержания РЗЭ в раннекаменноугольных (1) и пермских (2) углях

Типизация мировых углей по распределению РЗЭ, проведенная В.В. Серединым (2001), позволяет оценить положение визейских углей Камского бассейна. Индикаторные отношения РЗЭ в визейских углях имеют значения: La/Sm – 2,7, Gd/Yb – 9,2, La/Yb – 46,6, что указывает на обогащение легкими лантаноидами ($La/Yb > 1$). Подобное распределение наблюдается у углей L – группы, образующихся при привносе большей части РЗЭ с терригенным материалом (Середин, 2001). Примечательно и низкое отношение европия к самарию (0,15). По данным (Винокуров и др., 2002), это наблюдается при наличии в обрамлении угленосных бассейнов кислых пород, в то время как в обрамлении визейской формации преобладают известняки и доломиты. Визейские угли характеризуются повышенной активностью калия (1089 - 2199 Бк/кг) при отсутствии сигналов тория и радия. В целом уровень радиоактивности углей не превышает фона.

Пермские угленосные отложения характеризуются большим количеством геохимических аномалий меди и ее спутников, которые приурочены к углям и включениям растительных остатков. В неизмененных пермских углях содержание большинства микроэлементов близко к значениям угольного кларка (табл. 1), но отмечаются их сильные вариации, как в разных углепроявлениях, так и по разрезу пласта. Концентрации большинства ЭП, в частности Pb, Ge, Cu, Ag, Mo, Cr, Ni, увеличиваются в прикровельной и припочвенной участках пласта, и характеризуются повышенными значениями в мелких углепроявлениях. Высокая корреляционная связь с ОВ указывает на сорбционную природу концентраций Ge, Cu, Ag и Pb в

угольных пластах. Одним из отличительных признаков пермских углей является многократное превышение (на порядок) концентраций Sr, Ba и Mn относительно визейских углей, что имеет индикаторное значение для реконструкции условий седиментогенеза (Юдович, 1981). Распределение РЗЭ в пермских углях характеризуется теми же тенденциями, что и в визейских углях. Сравнение их средних содержаний позволяет произвести оценку бассейновых различий в распространении РЗЭ (рис. 1). В пермских углях наибольшие концентрации обнаруживают те же лантаноиды – Ce, Er, La, Nd, Pr (за исключением Gd), а также Sm, Eu и Y. При этом содержания РЗЭ значительно ниже. Индикаторные отношения лантаноидов в пермских углях ($La/Sm = 2,1$, $Gd/Yb = 1,5$, $La/Yb = 4,3$) тоже превышают 1, но характеризуются меньшими значениями (в том числе и отношение La к Yb), что свидетельствует о возрастании доли тяжелых лантаноидов. Значение европий-самариевого отношения (0,2) – низкое. Преобладание легких лантаноидов указывает на привнос РЗЭ в бассейн осадконакопления в составе обломочного материала, поступление которого в пермском периоде происходит с разрушающегося Палеоурала. Пермские угли обладают средними активностями калия (390-734 Бк/кг), радия (21-60 Бк/кг) и тория (14-37 Бк/кг). Следует отметить, что с зоной углеобразования часто совмещается область распространения медепроявлений. Геохимическая специализация пермских углей отдельных залежей определяется ассоциацией Ge - Cu - Ag - (Pb), которая характерна для медного оруденения.

Таким образом, угли разновозрастных формаций различаются особенностями петрографического состава, химизмом неорганического вещества, параметрами качества и особенностями концентрации элементов-примесей. Визейские и пермские угли характеризуются латеральной и вертикальной неоднородностью свойств, что обусловлено ландшафтно-геохимическими особенностями древних областей торфонакопления и характером эпигенетического преобразования углей.

5. УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ УГЛЕНОСНЫХ ФОРМАЦИЙ И ПРЕДПОСЫЛКИ КОНЦЕНТРАЦИИ РУДНОГО ВЕЩЕСТВА

Основными факторами углеобразования, определяющими особенности накопления ЭП в углях, являются петрографический состав питающей провинции, климатические условия литогенеза, фациальные условия торфонакопления, характер и степень углефикации и метаморфизма углей (Клер, Ненахова, 1981; Юдович, 1978, Юдович, Кетрис, 2002). Формирование угленосных формаций на рассматриваемой территории происходило в условиях сложного сочетания геодинамических, климатических, фациальных и ландшафтно-геохимических обстановок.

Девонские отложения. Интерес к девонской угленосной толще продиктован теоретическими соображениями и вопросами реконструкции гео-

лого-геохимических условий углеобразования (табл. 2). Девонское углеобразование происходило в паралических условиях на пассивной континентальной окраине (Литогеодинамика и минерогения ..., 1998). В областях питания торфяных болот были распространены терригенные отложения, сложенные продуктами разрушения магматических и метаморфических пород кристаллического фундамента, и выступы последнего на поверхность.

Таблица 2

Условия и особенности формирования угленосных формаций

Формация	Геодинамическая обстановка	Климатические условия	Фациальные условия	Источники обломочного материала
Девонская	Платформенная (пассивная континентальная окраина)	Период перехода от аридного к гумидному режиму	Паралические	Терригенно-карбонатные отложения и породы кристаллического фундамента
Каменноугольная	Платформенная (пассивная континентальная окраина)	Преимущественно гумидный с элементами засушливости	Паралические и лимнические	Карбонатные отложения турне и метаморфические породы Балтийского щита
Пермская	Бассейн фор-ланда (коллизийная обстановка)	Кратковременная гумидизация в аридной климатической зоне	Паралические	Пестроцветная моласса (продукты разрушения Палеоурала)

Специфическими породами в литологическом обрамлении девонской угленосной толщи являются доманикиты, представляющие собой кремнисто-карбонатно-глинистые образования с повышенным относительно других пород количеством ОВ и фосфора. Причина образования доманиковых (черносланцевых) отложений остается неясной. По мнению Я.Э. Юдовича (2005), это может быть связано с гумидизацией климата и, как следствие, увеличением биопродуктивности водоемов, в частности, за счет дополнительного привноса терригенной органики. Исходя из этого тезиса, совместное пространственное и стратиграфическое залегание угленосных формаций и черносланцевых отложений обусловлено одной причиной – изменением климата, что позволяет рассматривать их в едином комплексе.

По данным (Шарипова и др., 1985), рассеянное ОВ доманикитов относится в основном к классу сапропелитов, иногда к смешанному типу – группе сапропелито-гумитов – гумито-сапропелитов. Содержание ОВ 1-36,36% (почти всегда более 1%) и зависит от литологии пород. Отмечается

прямая связь по неорганическому остатку породы (НОП) с глинистой компонентой, которая нарушается в некоторых случаях присутствием кремнезема. Содержание гуминовых в ОВ очень мало или отсутствует вовсе. ОВ в доманике – авто- параавтохтонное, битумоиды – сингенетичны. Высокое содержание $C_{орг}$ и битумного вещества позволяет многим исследователям считать их нефтематеринскими. По нашим данным доманикиты обладают повышенным содержанием Si, Al, K относительно вмещающих песчаников и аргиллитов (почти на порядок). Окремнение – характерная особенность доманикитов. Высокое содержание кремния объясняется, видимо, накоплением растворенного кремнезема в анаэробной сероводородсодержащей зоне моря, что по данным В.Н.Холодова (2002) наблюдается в современном Черном море. Одним из немногих химически элементов, обнаруживающих отрицательные связи с органическим веществом, является кальций. Его содержание в песчаниках и аргиллитах характеризуется стабильными значениями 20-30%, но при обогащении пород ОВ резко снижается до десятых долей процента. По результатам изучения ЭП в доманикитах семилукского горизонта на Тлянчи-Тамакской площади (Татарстан) наблюдается зависимость их концентраций от содержания ОВ. В породах, обогащенных ОВ, отмечаются повышенные концентрации таких элементов как ванадий (200-350 г/т), молибден (4-10 г/т), хром (20-350 г/т), титан (1000-3000 г/т), медь (120-250 г/т), бор (до 250-500 г/т). Форма нахождения перечисленных элементов в изученных образцах черных сланцев неясна, т.к. их минералов не зафиксировано. Во вмещающих породах с фоновым содержанием ОВ концентрации тех же элементов не превышают кларка для соответствующих пород. Первоисточником ЭП в доманикитах являлись, видимо, породы кристаллического фундамента, залегающие в основании девонских отложений. По нашим данным метаморфические комплексы Татарского свода содержат железо-титановый и медно-никелевый типы оруденения (Кристаллический фундамент ..., 1996) и высокие концентрации ряда других металлов. Высокое содержание V, Mo и Cu в ОВ черных сланцев, углей и нефти обусловлено, по-видимому, особенностями состава их органического вещества и указывает на генетические связи между ними. Исследователями (Голицын и др., 1997) обращается внимание на парагенетические связи угленосных и нефтегазоносных бассейнов.

Каменноугольные (визейские) отложения. Угленосная формация карбона формировалась в ранневизейское время на пассивной континентальной окраине (Литогеодинамика и минерагения ..., 1998) в условиях гумидного литогенеза (табл.2). Климат отличался некоторой засушливостью, на что указывают особенности анатомического строения растений-углеобразователей. Формирование визейской угленосной толщи локализовалось в понижениях палеорельефа, вследствие чего фациальные условия углеобразования во врезках отличались большим разнообразием и изменчи-

востью. По А.П. Блудорову (1964) осадконакопление происходило в условиях различных фаций – потоков (аллювия), пойм алювиальных равнин, озерных, озерно-болотных и болот. Углеобразующими являются фации болот, остальные содержат углистый детрит и тонкие прослойки угля (озерные). Углеобразование представлено паралическим, лимническим и потамическим типами (Шубаков, 1968). Угли состоят в основном из остатков высших наземных растений. Только в Башкирии и в нескольких скважинах в Татарстане, Удмуртии и Самарской области обнаружены водоросли и встречаются сапропелит-гумусовые угли, образованные в начальную стадию заболачивания. Высокое содержание в углях аттрита, их линзовидно-штриховатая и штриховатая микроструктура и волнисто-горизонтальная слоистость указывают на накопление торфа в условиях топяных болот (Волкова, 1990). Угли обладают признаками автохтонного или слабо аллохтонного характера торфонакопления. Геохимический режим торфяных залежей характеризуется специфическим накоплением серы (при высоком среднем содержании она представлена в основном органической формой нахождения). По Л.Я. Кизильштейну (1975, 2001), при дефиците реакционноспособного двухвалентного железа, связывающего биогенный сероводород в сульфиды железа, сероводород реагирует с ОВ торфа, образуя сероорганические соединения. Недостаток железа обусловлен, по всей видимости, преобладанием в обрамлении торфяников карбонатных пород. Высокое содержание серы в углях и одновозрастной нефти указывает на их генетическую близость.

В визейской угленосной толще преобладают песчаники. По составу они преимущественно кварцевые, олигомиктовые, в разной степени глинистые, иногда известковистые. Алевролиты встречаются среди аргиллитов и песчаников в виде прослоев различной мощности. Аргиллиты распространены по всему разрезу угленосной толщи, где они залегают, как правило, в кровле, редко в почве мощного угольного пласта «Основного». Преобладают углистые разновидности с обилием растительных остатков, которые в ряде случаев фациально замещают угольный пласт. Главными породообразующими минералами являются каолинит, дисперсный кварц и ортоклаз, слюды обломочные и вторичные (бывший смектит) и смешаннослойные фазы иллит-смектит-вермикулитового состава. Углистые аргиллиты часто содержат агрегаты пирита размером до 2,0 см, удлиненные в плоскости напластования и имеют много сходств с углями, отличаясь от них лишь высокой зольностью (свыше 50- 60%). Преобладание в составе общей серы углей ее органических форм указывает на дефицит железистых соединений, поступающих из зоны размыва, сложенной в основном карбонатными породами. Особенности торфяно-болотной седиментации и минерального питания, вероятно, стали основной причиной специфики состава визейских углей.

Пермские отложения. Верхнепермские угленосные осадки формировались в обстановке бассейна форланда (Литогеодинамика и минерагения ..., 1998). Пермский литогенез характеризуется преобладанием ярко выраженных аридных черт. Однако, в казанское время в связи с трансгрессией моря по всей восточной периферии платформы происходят быстрые климатические изменения, сопровождающиеся сменой режима влажности. Верхнепермская толща пород представляет собой типичную формацию коллизионных обстановок платформенных окраин, сложенную песчаниками, алевролитами, глинами, карбонатными породами (известняками и доломитами), мергелями и гипсами с различными взаимными переходами. Угленосные отложения контактируют с аридными красноцветными толщами пород и морскими сероцветными терригенными отложениями, постепенно сменяющимися карбонатными и сульфат-карбонатными. Возникающие при этом резкие геохимические переходы служат барьерами на пути миграции химических элементов и создают благоприятные предпосылки для их аккумуляции и рудообразования. С углепроявлениями парагенетически связаны геохимические аномалии и минерализация меди (Полянин, Изотов, 1967; Хасанов, 2000). Результаты литолого-геохимического изучения верхнепермских литофациальных комплексов и особенности распределения в них микроэлементов изложены автором в целом ряде публикаций (Стратотипы ..., 1998; Khassanov ..., 1998; Хасанов, 1999). В работе основное внимание уделено поведению некоторых элементов, имеющих рудное или индикаторное значение, и факторов, контролирующих их миграцию и концентрацию. Они рассмотрены по стратиграфически и пространственно разобленным комплексам пород – терригенным, карбонатным и сульфат-карбонатным.

Сульфат-карбонатные комплексы пород слагают нижнепермские отложения. В литературе отмечаются тесные генетические связи галогенных формаций с черносланцевыми и меденосными образованиями (Попов, 1955; Страхов, 1962; Константинов, 1963; Корневский, 1973; Наркелюн и др., 1983). Типично эвапоритовая нижнепермская сульфатно-карбонатная формация сложена доломитами и известняками с прослоями ангидритов и гипсов. Результаты ЭПР-исследований (Муравьев, Винокуров и др., 1998) показывают крайне низкое содержание в них органической составляющей. Геохимическое исследование нижнепермских сульфат-карбонатных отложений показало, что из рудных элементов интерес представляют медь, серебро, свинец и цинк, концентрации которых находятся в прямой зависимости от содержания терригенной (глинистой) составляющей пород. Содержание меди колеблется в породах преимущественно в пределах 5-15 г/т, но в мергелях кунгурского возраста они достигают 900 г/т, обнаруживая тенденцию к увеличению вверх по разрезу. Обнаружение аномально высоких концентраций меди в аутигенных породах сульфат-карбонатной

формации чрезвычайно важно, т.к. позволяет внести коррективы в гипотезы об источниках меди при формировании экзогенных медных рудопроявлений, залегающих в более высоких стратиграфических горизонтах.

Верхнепермские карбонатные отложения распространены на обширной территории Восточно-Европейской платформы, постепенно выклиниваясь на востоке Татарстана. Карбонатные породы, образующиеся в морских условиях, не имеют прямого отношения к углеобразованию, но, являясь аутигенными по своей природе, они сохраняют важную информацию об изменениях условий осадконакопления и концентрации элементов в растворах. В карбонатных породах позднепермского возраста наблюдается изменение соотношения CaO/MgO (Миропольский, 1956) в пользу кальция и уменьшение содержания стронция от древних разностей к молодым. Распределение рассеянных элементов в них контролируется, главным образом, соотношением аутигенных (карбонатов, сульфатов и др.) и привнесенных терригенных (в основном силикатов) минералов. По данным (Муравьев, Винокуров и др., 2004) рассеянное ОВ в карбонатных породах представлено продуктами разложения органики как растительного, так и животного ряда, заключенными в основном в карбонатных и глинистых минералах. Содержание ОВ возрастает на восточной периферии развития карбонатных пород, где с ним ассоциируют геохимические аномалии и точки минерализации меди. В глинистых известняках с обилием игольчатой формы включений растительного детрита отмечена медная минерализация в форме халькозина и геохимических аномалий меди ($\text{Cu} - 250-500 \text{ г/т}$). В аналогичных породах нами встречены экзотические образования - копролиты мелких акул, полностью замещенные сульфидами меди – халькозином, ковеллином с включениями пирита (обычно в центральной части). Факт их находки имеет важное генетическое значение. Целостность первичной формы и облегание слоями вмещающих пород указывает на оруденение копролитов еще до уплотнения осадков, т.е. в седименто- и раннем диагенезе.

В мергелях, коррелирующих с пачкой лингуловых глин, отмечено многократное повышение концентраций Cu , Ga , Cr , Y и Yb по отношению к известнякам, что обусловлено, видимо, высокой долей глинистых минералов – емких сорбентов металлов. Влияние континентального стока отражается на концентрациях ЭП. На юго-востоке Татарстана в прибрежных известняках камышлинского возраста выявлены повышенные содержания V , Ni , Co и Yb и геохимические аномалии хрома до $800-1500 \text{ г/т}$, которые прослеживаются до Самарской области и могут быть использованы для стратиграфических целей. Минералого-геохимические особенности карбонатных пород свидетельствуют также о климатических изменениях в позднепермскую эпоху. Повышенное содержание стронция и выделения целестина в основании верхнеказанского подъяруса (P_2kz_1^1) свидетельствуют

об аридизации условий осадконакопления к началу позднеказанского времени. Отчетливо выраженная тенденция к повышению содержания Mn вверх по разрезу карбонатных пород позднеказанского возраста и в восточном направлении (в сторону древней береговой линии) указывает на постепенное увлажнение климата в течение позднеказанского времени и опреснение вод (Страхов, 1962) в прибрежной акватории. В разрезе татарского яруса доломиты окончательно сменяются известняками. При этом резко повышается концентрация Mn (до 2000 г/т) в известняках ишеевской свиты. По-видимому, в уржумское время на востоке платформы окончательно установились гумидные условия литогенеза, совпавшие с пресноводной трансгрессией.

Терригенные комплексы пород. Образование позднепермской терригенной толщи связано с разрушением Палеоурала. Она отличается чрезвычайным разнообразием и по поверхности региональных перерывов подразделяется на уфимские, казанские (белебеевские) и татарские отложения. Терригенные отложения в основной своей массе красноцветны, но на границе морского и континентального бассейнов осадконакопления имеют развитие и сероцветные комплексы пород. В терригенных отложениях казанского возраста выделяют сравнительного небольшого объема угленосные образования. В главе приводится характеристика ключевых компонентов верхнепермского терригенного комплекса, имеющих отношение к теме настоящего исследования.

Красноцветная формация уфимского яруса с несогласием залегает на сульфат-карбонатной толще. Она сложена глинами, алевролитами, песчаниками с прослоями гипсов. Основными концентраторами микроэлементов в них являются глинистые, акцессорные и вторичные (окислы и гидроокислы железа) минералы. ОВ практически полностью окислено. В уфимских красноцветных породах фиксируются повышенные и аномальные содержания меди. Вблизи контакта с залегающими выше сероцветными казанскими отложениями отмечены ее концентрации 2000-5000 г/т. Минеральные формы меди при этом представлены субмикроскопическими выделениями сульфидов (ковеллин) и гидрокарбонатов (малахит) в зоне карбонатизации красноцветов. Обнаружен минерал розазит, образующийся в зоне окисления сульфидов. С медью ассоциирует ртуть, которая также образует локально-высокие концентрации в основании сероцветных лингуловых глин, служащих своеобразным экраном для подземных вод красноцветных отложений. В остальном разрезе уфимских красноцветов минеральных форм меди не отмечено.

Красноцветная формация казанского яруса (белебеевская свита) распространена в восточной части Татарстана и до Урала. Красноцветные отложения белебеевской свиты переслаиваются с ОВ-содержащими образованиями, что создает предпосылки для аккумуляции рудных элементов на

геохимических барьерах (Перельман, 1965). Повышенные концентрации рудного вещества связаны с отложениями 3 типов – 1) прослоями углей и углистых пород; 2) прослоями сероцветных глин и алевролитов и 3) угольными включениями (углистым детритом и ископаемой древесиной).

1. Угленосные отложения образовались в результате возникновения местного увлажнения в прибрежной полосе, связанного с наступлением моря в начале раннеказанского времени, подъема уровня грунтовых вод и заболачивания низменных прибрежных равнин. Геохимические аномалии меди часто приурочены к пластам углей и углистых пород. Неизмененные угли характеризуются кларковыми содержаниями элементов-примесей, но в выветрелых разностях и приконтактных участках пласта возрастает содержания ряда рудных элементов (германий, медь, серебро и др.).

2. Сероцветные терригенные отложения, сложенные глинами, песчаниками и алевролитами, встречаются по всему разрезу казанского яруса. Они фациально неоднородны и подразделяется на типично морские и прибрежно-морские образования (Форш, 1955). По минеральному составу породы практически неотличимы от красноцветных. Присутствие органического вещества и восстановленного Fe^{2+} придает им характерную сероцветную окраску.

1). Одним из главных литофациальных элементов сероцветных отложений являются байтуганские «лингуловые глины», залегающие в основании казанского яруса. Стратиграфически и пространственно они сопряжены с угленосными осадками, что позволяет рассматривать их в едином комплексе. Отличительной чертой сероцветных глин является повышенное содержание углефицированного ОВ (1-5%) и меденосность (до 1-2%). Углистый материал находится на низкой (буроугольной) стадии метаморфизма и представлен фюзенизированными (инертинитовыми) и витренизированными (гелифицированными) растительными остатками и растворимыми соединениями, изначально входившими в состав липоидных микрокомпонентов смол. По слоистости пород встречаются выделения гидроокислов железа, в глинах – пирита. Основными минералами глин являются иллит и монтмориллонит с незначительной примесью каолинита. В глинах встречаются прослои с многочисленными остатками брахиопод – лингул, давшими название горизонту. Содержание микроэлементов в глинах неравномерно. Наибольшая дисперсия отмечена у группы сидерофильных элементов – ванадия, хрома, никеля, кобальта, и халькофильных – меди (до 1000-3000 г/т) и серебра. Медное оруденение «лингуловых глин» условно принято относить к «мансфельдскому» типу (Наркелюн и др., 1990).

2). Маломощные прослои сероцветных глин и алевролитов распространены по всему вышезалегающему разрезу казанского яруса. Они представляет собой ассоциации глинисто-алевритистых и глинисто-мергелистых пород с углистым детритом, малахитовой минерализацией и

включениями минерализованной органики. Значительная часть последних представляет собой псевдоморфозы по растительным остаткам - в их центральной части иногда отчетливо проявляется структура древесины. Рудные минералы (халькозин, дигенит, ковеллин, реже пирит, халькопирит) морфологически подчинены строению растительной ткани. Сульфиды железа (пирит) обычно окаймляются сульфидами меди, что указывает на их более раннее осаждение. Подобное оруденение принято относить к «вятскому» типу (Наркелюн и др., 1990). По всей видимости, часть минерализованной органики можно отнести к угольным включениям, представляющим собой изолированные остатки древесной растительности среди пород угленосных толщ.

3). Угольные включения широко распространены во всех угленосных бассейнах (Юдович, 1972) и характеризуются большим количеством геохимических аномалий. В казанских отложениях угольные включения представлены обломками фоссилизированной древесины, рассеянным углистым веществом и углистым детритом.

а). Обломки окаменевшей древесины встречаются среди косослоистых песчаников, заполняющих врезы на поверхности нижнеказанских отложений. Они широко развиты на востоке Татарстана в основании верхнеказанского подъяруса. Врезные песчаники содержат фоссилизированные растительные остатки и линзовидные прослои зеленовато-серых песчаников с углистым веществом и малахитовым цементом. Оруденение во врезных песчаниках, принято относить к «каргалинскому» типу (Наркелюн и др., 1990).

Фоссилизированная древесина представлена углефицированными, кремнефицированными и сульфидизированными обломками, вокруг которых в песчаниках наблюдается зеленоватая зона сероводородного заражения. Их совместное залегание в одной фациальной зоне было положено в основу исследования (Хасанов, Галеев, 2004) роли растительных остатков в осадочном минералообразовании (см гл. 6).

Медистые песчаники с углистым веществом и медной минерализацией в цементе залегают в виде линзовидных тел протяженностью в несколько метров и мощностью 10-15 см среди желтовато-охристых врезных песчаников. В массе породообразующих минералов в них встречаются выделения пирита, халькопирита или оксидов железа (гетит, гидрогетит, гидрогематит) и сульфидов меди (халькозин). Рудные минералы тяготеют к участкам, обогащенным органикой. Карбонатные и оксидные минералы: малахит, азурит, куприт, гематит, гетит вторичны по отношению к сульфидам. Содержание меди варьирует в широких пределах: 2-9%. С медью ассоциирует серебро (до 100 г/т), свинец, германий и ртуть.

б). Углефицированный растительный детрит широко развит в сероцветных разностях терригенных пород. По всему разрезу верхнеказанских отложений с ним связаны геохимические аномалии и

отложений с ним связаны геохимические аномалии и локально-высокие концентрации халькофильных элементов и проявления медной минерализации. В золе углистых включений из сероцветных песчаников и глинистых известняков обнаруживаются повышенные концентрации меди (до 200 г/т) и германия (до 80 г/т) с отчетливо выраженной обратной зависимостью.

В завершение главы можно констатировать следующее. Палеозойские бассейны углеобразования образовались под воздействием разных первично-осадочных факторов (геодинамические и климатические условия, характер органического и минерального вещества, состав питающих провинций), что нашло отражение в особенностях углей.

Распределение рудного вещества в палеозойских отложениях центральной части Волго-Уральской антеклизы отчетливо контролируется не только минеральным составом пород, но и присутствием в породах ископаемого ОВ, что может служить критерием геохимического разграничения литофациальных комплексов и их минерагенического районирования. Наличие континентальных угленосных формаций и обогащенных ОВ морских отложений имеет генетические причины и обусловлен едиными климатическими причинами. Формирование сланценосных толщ в области морского осадконакопления тесно связано с процессами прибрежного углеобразования, отражает гумидизацию условий осадконакопления на континенте и изменение состава континентального сноса.

6. ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА НА РУДОГЕНЕЗ В УГЛЕНОСНЫХ ФОРМАЦИЯХ

Формирование оруденения угленосных и черносланцевых формаций происходит под влиянием ископаемого ОВ, изучению роли которого посвящено большое количество работ (Страхов 1959-1963; Перельман, 1959, 1962; Холодов 1973; Юдович, 1972-2002; Войткевич, Кизильштейн, Холодков, 1983; Скрипченко, 1980; Горжевский и др., 1990; Ермолов, Созинов, 1986 и многие др.). Органическое вещество угленосных и ассоциирующих с ними субаквальных черносланцевых формаций является фактором геохимической дифференциации вещества и аккумуляции металлов. В задачи настоящего раздела входит анализ природы, закономерностей и причин обособления и концентрирования рудного вещества в угленосных и парагенетически связанных с ними формациях.

Рудообразующие функции ископаемых органических веществ. Геохимическая активность органических веществ обусловлена способностью углерода к разнообразным соединениям с другими химическими элементами (Браунлоу, 1984). Соединения углерода могут вступать в реакцию с металлами и способствовать их концентрации (Войткевич и др., 1983; Браунлоу, 1984). Кроме того, органические вещества, попадая после гибели в осадки,

в процессе своего биохимического разложения становятся фактором влияния на физико-химические параметры среды осадконакопления и условий миграции элементов. Обзор публикаций, посвященных геохимическим свойствам fossilizing OV, показал следующее.

1. В рудогенных процессах осадочных формаций OV (угленосных и сланценосных) выполняет следующие геохимические функции (Юдович, Кетрис, 1994, 2001, 2004): концентрационную (ресурсную), средообразующую, барьерную и транспортную. Они по-разному проявляются в сингенетических (седиментогенез и диагенез) и эпигенетических (катагенез, метagenез и гипергенез) процессах.

2. Роль органического вещества в концентрации элементов-примесей (Кизильштейн, 2002) проявляется в процессах прямого химического взаимодействия OV с металлами, в процессах диагенетического сульфидообразования и связанного с ним концентрирования ЭП в сульфидах, формировании $pH - E_h$ среды, изменяющих формы миграции элементов. Во всех перечисленных случаях эффективность OV как фактора концентрирования зависит от его начального биохимического состава, характера и результатов преобразования в син-, диа-, катагенезе, степени окисления.

3. Захороненное OV оказывает наиболее сильное воздействие на окружающую среду в начальный период своего биохимического разложения, который характеризуется наивысшей реакционной способностью его функциональных групп (Манская, Кодина, Генералова, 1968). По мере углефикации геохимическая роль OV снижается.

4. Генетические линии природного OV (лигнинная и липидная) по-разному взаимодействуют с металлами. Это связано с различием в составе лигандов. В OV лигнинного ряда преобладают жесткие $COOH$ и OH ароматических соединений, а OV липидного ряда образует самостоятельные скопления нефти и сапропелитов (Войткеич и др., 1983). Различие геохимических свойств генетических линий OV находит отражение в процессе литификации осадков и метаморфизма осадочных пород, что имеет большое значение для рудообразования. По данным Н.П. Ермолова и И.А. Соколова (1986) породы с гумусовым OV проявляют тенденцию рассеяния микропримесей уже в катагенезе, а породы со значительной долей сапропелевого вещества накапливают и сохраняют рудные элементы вплоть до регионального метаморфизма.

5. Своеобразие геохимической среды угленосных формаций обусловлено следующими ее свойствами (Клер, Ненахова, 1981): восстановительные условия (восстановительные барьеры), высокая сорбционная емкость OV (сорбционные барьеры), биогенная сульфатредукция (сероводородные барьеры), кислый состав вод (обогащение углекислотой и органическими кислотами).

6. Несмотря на очевидную связь рудного и органического вещества угленосных формаций, необходимо подчеркнуть, что прямой корреляции между содержаниями металла в рудах и $C_{\text{орг}}$ во вмещающих породах не наблюдается (Горжевский, 1994). Фоссилизующееся ОВ обуславливает, прежде всего, специфику геохимических условий в содержащих органическое вещество породах, а сорбционные возможности органики проявляются через поверхность соприкосновения и зависят от удельной поверхности органических частиц в породе.

7. Фоссилизация (консервация в осадках) ОВ может протекать по двум основным направлениям – углефикация и минерализация, которые характеризуют определенные геолого-геохимические условия литогенеза с различным комплексом сингенетических и эпигенетических рудогенных процессов. В зависимости от способов фоссилизации ОВ по-разному проявляются в процессе литогенеза его рудообразующие функции.

Неорганическое вещество угольных пластов. Анализ исследованного материала на основе выше изложенных теоретических положений показал следующее.

1. Состав элементов-примесей (Ge, P, Mo, V, Cd, Zr) девонских углей сходен с доманикитами, в составе которых преобладает планктогенное ОВ. Причина сходства может заключаться в особенностях их состава, в котором высока доля липоидных компонентов, и общем первоисточнике терригенного материала, которыми являются породы кристаллического фундамента. Кадмиевая аномалия имеет, по всей видимости, гидротермальную природу.

2. Специфика химизма неорганического вещества визейских углей (преобладание Si, Al и пониженные содержания Fe, Mg, Ca) обусловлена особенностями минерального питания торфяников. В их обрамлении преобладали легкорастворимые карбонатные породы (растворение и вынос Ca и Mg), в составе терригенного материала – кварц, реже полевые шпаты и каолинит. Визейские угли характеризуются в основном содержанием микроэлементов на уровне угольного кларка. Повышенные концентрации германия наблюдаются в южных залежах, характеризующихся повышенной степенью гелификации углей. По данным Я.Э. Юдовича и М.П. Кетрис (2002) присутствие германия в углях связано с гелифицированными компонентами. Метаморфизм может привести к относительному увеличению доли германия в результате вторичной конденсации фрагментов лигниновых структур и увеличения доли ароматических единиц с образованием прочных органо-германиевых соединений (Юдович, Кетрис, 2002). Это подтверждается результатами ЭПР-исследований углей (Хасанов, Галеев, 2005), показавшими увеличение относительной доли ароматизированных структур в составе ОВ углей в процессе их метаморфизма.

Изучение РЗЭ в визейских углях показало их зависимость от состава вмещающих пород, в которых преобладают карбонатные и силикатные минералы – основные носители легких лантаноидов. Приуроченность РЗЭ к приконтактовым участкам угольных пластов вне зависимости от породных прослоев внутри пласта, преобладание легких лантаноидов, положительная цериевая аномалия на границе пласта позволяет предполагать аккумуляцию РЗЭ в эпигенезе в результате контактирования с подземными водами вмещающих отложений. Высокие корреляционные связи РЗЭ с фосфором указывают на их концентрацию в минералах фосфора. В то же время коэффициент корреляции с зольностью варьирует в широких пределах – от (-0,3) до (0,9), что может указывать на сорбцию части РЗЭ органическим веществом углей.

3. Пермские углепроявления залегают среди красноцветных отложений аридного литогенеза. Пермские угли тоже в целом обогащены легкими РЗЭ, но характеризуются меньшими значениями их концентраций. Возможно, это обусловлено меньшим временем соприкосновения относительно молодых пермских угольных пластов с подземными водами. Возрастающие доли тяжелых лантаноидов может быть связано с составом молассы, образованной продуктами разрушения магматических пород Палеоурала с высоким содержанием темноцветных минералов – основных концентраторов тяжелых лантаноидов. В связи с этим можно предположить, что наблюдаемое в углях фракционирование РЗЭ является следствием осадочной дифференциации вещества, приводящей к сортировке минералов выветривающихся магматических пород и образованию, таким образом, их новых соотношений в бассейнах седиментации.

Угольное вещество (угли и угольные включения) пермских отложений отличается крайней неравномерностью распределения примесных элементов, которые местами образуют геохимические аномалии. Приуроченность геохимических аномалий к приконтактовым участкам пластов указывает на концентрацию рудных элементов (медь, серебро, германий и др.) в процессе инфильтрационного взаимодействия угольного вещества с подземными водами вмещающих красноцветных отложений. Концентрация металлов происходит, по всей видимости, в результате сорбции слабо углефицированным органическим веществом, сохранившим высокую реакционную способность. Кроме того, медь хорошо адсорбируется в кислой среде монтмориллонитом, в меньшей степени каолинитом и мусковитом.

Минералообразующая роль захороненных растительных остатков. Изолированные органические остатки представляют собой инородную физико-химическую среду в зоне действия морских или подземных вод вмещающих отложений и активно взаимодействующую с ними. По этой причине они функционируют как локальный и весьма эффективный геохимический барьер, где важная роль принадлежит биогенной сульфатредукции.

Ее главным следствием является минерализация захороняемых растительных и фаунистических остатков. Этот процесс до настоящего времени недостаточно изучен и рассматривается, как правило, с позиции образования псевдоморфоз какого-либо одного минерального вида – пиритизация (Кизильштейн, 1970), кремнефикация (Манская, Кодина, 1968) и т.п. Характер замещения (пиритизация, кремнефикация и т.п.) зависит от условий литогенеза и конкретной физико-химической обстановки. Мы наблюдали совместно залегающие фрагменты ископаемой древесины с различными типами фоссилизации – кремнефикация, сульфидизация и углефикация, что указывает изменчивость минералогенеза за счет локальности биокосных и биохимических процессов. Для выяснения их последовательности и взаимосвязи было проведено комплексное изучение образцов ископаемой древесины и вмещающих песчаников оптико-микроскопическими и физическими методами (Хасанов, Галеев, 2004).

1. В ряде исходных образцов по спектрам ЭПР в области эффективных значений g -фактора ($g_{\text{эфф}} = 2,05 - 2,30$) зафиксированы сигналы ионов Cu^{2+} , типичные для ее парамагнитных комплексов в составе различных соединений. После нагрева образцов данный сигнал исчезает, что может быть обусловлено термическим разложением этих соединений. Интенсивные сигналы ($\sim 10^{20}$ спин/г) парамагнитных соединений меди зарегистрированы также и в лигните. Там же рентгеновской дифрактометрией установлена минеральная фаза метастабильного сульфида меди, переходящего после нагрева при 500°C в оксид меди. Этот факт подтверждает предположение (Габлина, 1993) о первоначальной кристаллизации из раствора нестехиометрических сульфидов и последующем переходе их в устойчивые минеральные фазы. Кроме того, он прямо указывает на взаимосвязь процессов рудообразования и углефикации древесины.

2. Часть исследуемой окаменевшей древесины замещена различными формами кремнезема, среди которых преобладает кварц. В кварцах методом ЭПР при комнатной температуре регистрируется E_1' -центр, используемый для палеодозиметрии. Он образуется в результате радиационного воздействия и представляет собой захватившую один электрон вакансию кислорода в структуре кварца. Сигнал E' -центра в кремнефицированной древесине и кварце из зоны сероводородного заражения заметно выше, чем во вмещающем песчанике.

3. По спектрам ЭПР в исследуемых образцах определены свободные органические радикалы, образующиеся в результате разрыва химических связей при естественном разложении ОВ или его нагреве в лабораторных условиях. Наблюдались сигналы ЭПР органических радикалов двух типов R_1 и R_{II} . Сигнал R_1 ($g = 2,0030 \pm 0,0001$, $\Delta H = 0,62$ мТл) обнаруживается практически во всех образцах после нагрева до 350°C и не наблюдается в исходных. Подобные радикалы образуются в растительных остатках на

ранних стадиях разложения и регистрируются без предварительного нагревания (Jezierski, F., et all, 2000). Появление сигнала R_I в исследуемых образцах лишь после предварительного нагрева можно объяснить избирательным разрушением растительной ткани, о чем свидетельствует также сохранение анатомического рисунка в кремнефицированной и реже – в сульфидизированной древесине. Вероятно, на начальных этапах захоронения активно выносились наименее устойчивые компоненты растительного вещества при одновременной минерализации, что, однако, не привело к полному разложению всей растительной ткани. В ее наиболее устойчивой части, образованной стенками клеток, сохранились фрагменты целлюлозы и лигнина, в которых при разрыве связей в результате нагрева и образуются ответственные за сигнал R_I свободные радикалы. Сигнал R_{II} ($g = 2,0026 \pm 0,0001$, $\Delta H = 0,11$ мТл) относят к радикалам высокомолекулярных ароматических фрагментов и структур, содержащих полисопряженные связи с делокализованными π -электронами (Conard J., 1984). В лабораторных опытах он наблюдается при нагреве выше 400°C в ОВ животного ряда, скелетной части ископаемой фауны, карбонатных породах и высокометаморфизованных углях. Принимая во внимание, что бактериальная сульфатредукция протекает двустадийно, т.е. на продуктах разложения растительного вещества сапрофитными микроорганизмами (Кизильштейн, 1970), сигнал R_{II} в исследованных образцах можно трактовать как ее следы. Сохранность фрагментов ОВ в древних образцах достигается, очевидно, их консервацией в минеральных новообразованиях.

4. Методом гамма-спектрометрии в исследуемых образцах оценено содержание естественных радионуклидов из рядов ^{238}U (^{226}Ra), ^{232}Th и ^{40}K . Зафиксировано повышенное значение радиоактивности радия (радионуклид урана), коррелирующее с содержанием углефицированного ОВ. Вследствие этого высокую концентрацию накопленных радиационных E_1' -центров в кремнефицированной древесине можно объяснить первоначальным присутствием в ней сорбированного ОВ урана. В случае воздействия фоновой радиации, накопленные радиационные центры должны были бы фиксироваться в кварце всего аллювия, что не наблюдается. По-видимому, еще на ранней стадии разложения погребенной органики возникали местные восстановительные условия, одинаково благоприятные для сульфидообразования и сорбции урана из подземных вод соседствующей красноцветной формации.

Полученные результаты позволяют более детально рассмотреть механизм формирования экзогенного оруденения во взаимосвязи с процессами фоссилизации органики, что будет изложено ниже.

Биогенное рудообразование в палеозойских угленосных формациях. В этой части главы рассматриваются основные модели сингенетического биохимического минералообразования в отдельные периоды углеобразо-

вания на рассматриваемой территории. Проведенные исследования показали, что состав и особенности рудных минералов, образующихся в результате биогенной сульфатредукции, находятся в тесной зависимости от условий седиментогенеза и могут служить индикаторами их изменения.

1. В конце девонского периода различаются 2 основные обстановки биогенного образования сульфидов – континентальная и морская. Континентальные обстановки связаны с немногочисленными прибрежными торфяниками и разлагающимися изолированными растительными остатками. Среди терригенных образований проявления пиритообразования отмечены в немногочисленных углефицированных растительных остатках и углях. В морских условиях формирование сульфидов железа шло в черносланцевых породах доманиковых фаций, обогащенных сапропелевой органикой. Для обеих минералообразующих сред характерно высокое содержание липоидных компонентов в органическом веществе, неблагоприятно отражающееся на процессе сульфатредукции (Кизильштейн, 1975), в результате чего масштабы сульфидного минералообразования были незначительными. Источником SO_4^{2-} являлась морская вода, которая просачивалась в приморские торфяники. Основным источником железа служили разрушающиеся породы кристаллического фундамента и пирокластический материал.

2. В карбоне биогенные минералообразующие среды связаны в основном с визейскими торфяниками. Учитывая высокую сернистость углей и низкое содержание в них пирита, можно предположить, что биогенное рудообразование в визейских торфяниках характеризовалось высокой концентрацией SO_4^{2-} и активной сульфатредукцией при низкой концентрации реакционноспособного железа. Источником сульфат-иона могли служить просачивающаяся в торфяники морская вода и поровые воды карбонатных отложений обрамления. Недостаток железа мог быть обусловлен карбонатным обрамлением торфяников. Это обусловило низкое содержание терригенного материала и преобладание в нем силикатных компонентов. При дефиците железа образование органической серы становится преобладающим процессом. Выделяющаяся в процессе сульфатредукции сера вступала в реакцию с ОВ, концентрируясь в составе гуминовых кислот (Кизильштейн, 1975) и обуславливая высокую сернистость визейских углей.

3. Накопление концентрированных масс ОВ возобновилось в раннеказанское время с максимумом в период отложения камышлинской толщи. По условиям литогенеза и локализации ОВ четко различаются 3 вида минералообразующих сред со своей неповторимой спецификой.

1). Минералообразующие среды торфяников с характерной для них кислой и восстановительной средой. Сульфидообразование и накопление серы происходило по схеме, описанной выше. Поступление сульфат-иона в составе морских вод и подземных вод соседствующих галогенсодержащих

толщ способствовало образованию больших количеств серы и стало причиной повышенной сернистости углей.

2). Минералообразующие среды морских фаций трансгрессивной серии («мансфельдский» тип оруденения). В начале казанской морской ингрессии в осадках мелководного моря установились условия с низким окислительным потенциалом и щелочной бескислородной средой, на что указывает обилие ОВ в породах и наличие монтмориллонита и кальцита (Петтиджон, 1981). В результате ограничения санитарной деятельности микроорганизмов из-за недостатка кислорода придонный ил обогащался неразложившейся органикой. Сульфатредукционная деятельность микроорганизмов в придонном слое ила приводила к образованию сингенетического пирита. Отсутствие сульфидов меди А.М. Лурье (1988) объясняет тем, что в иловых водах медь изначально не присутствовала в больших количествах. В стандартных условиях осаждение FeS возможно, если концентрация $[\text{Fe}^{2+}]$ будет больше $10^{33} [\text{Cu}^{2+}]$, и повышенные концентрации меди исключали бы образование пирита. В придонном иле изначально происходило биохимическое осаждение сульфидов железа (пирита), а не меди. Источником железа служил, вероятно, терригенный материал осадков, источником сульфат-иона – гипсоносные толщи нижних стратиграфических горизонтов. Присутствие в сероцветных морских глинах (в их подошве) малахитовой минерализации (иногда с азуридом) свидетельствует о первоначальной концентрации меди на эпигенетических барьерах сорбционной природы и последующем ее обособлении в виде карбонатных соединений.

3). Минералообразующие среды фаций регрессивной серии («вятский» и «каргалинский» типы оруденения). Их принципиальный признак – наличие сульфидных соединений меди. В отличие от мансфельдского типа, где сульфатредукцией были охвачены значительные площади акваторий с застойной средой, оруденение вятского и каргалинского типа формировалось локально. Среда минералообразования представляла собой крайне неустойчивую систему, зависимую от множества внутренних и внешних факторов. Важным компонентом осадков были остатки фауны и наземных растений, оказывавшие в процессе разложения местное влияние на окружающую среду. В зависимости от степени углефикации весь процесс рудообразования можно условно разделить на две стадии – седиментационную и постседиментационную. Первая протекала при доминирующей роли органики. В изолированных водоемах, а при подъеме уровня моря и подтоплении речных дельт, проток, создавались благоприятные условия для развития сульфатредуцирующих бактерий в растительных остатках. Морская вода обеспечивала поступление сульфат-иона. Просачивание в морскую среду и иловые воды морских осадков дополнительных порций меди в составе подземных вод литифицирующихся красноцветных и меденосных осадков нижних горизонтов приводило к

превышению порога ее концентрации и биохимическому осаждению сульфидов меди. Первоначально они кристаллизовались в нестехиометрических модификациях с различными соотношениями меди и серы в кристаллической структуре, что подтверждается находками (Полянин, Изотов, 1967) дигенита. Позднее в результате перекристаллизации минеральный состав упрощался (до халькозина и ковеллина). Таким образом, массово сульфиды меди образовывались на самых ранних стадиях накопления и преобразования осадков. Очаги сульфидообразования служили геохимическими барьерами и для урана, следы которого мы косвенно фиксируем по повышенным содержаниям радия в УВ и E' -центров в кварце псевдоморфоз по древесине. Вторая (постседиментационная стадия) характеризуется сменой гидрохимического режима. Влияние ОВ на формирование условий среды становится более пассивным. В изменившихся условиях обретают подвижность органика в виде растворимых гуминовых кислот и сорбированный ею уран. Вследствие этого уран и часть органических компонентов вымываются подземными водами из захороненных растительных остатков. Процесс сопровождается замещением несульфидизированной и нефюзенизированной части древесных остатков кремнеземом, привносимым из окружающих красноцветных толщ. Кремнефикация происходила избирательно с сохранением рисунка растительной ткани, что возможно только при последовательном удалении различных компонентов органики из древесины. Одновременно с компонентами ОВ из древесины шло и удаление урана. Синхронность этих процессов подтверждается высокой долей сохранившихся радиационных центров в замещающем древесину кварце. В последующем происходило перераспределение концентрации меди, главным образом, в результате инфильтрации подземных вод сквозь пористые породы (пластовая) и по зонам трещиноватости (вертикальная). Ставшие неравновесными в изменившейся физико-химической обстановке сульфиды меди преобразовались в оксидные или карбонатные соединения. Влияние ОВ на процессы рудообразования на данном этапе минимально.

Особенность оруденения заключается в том, что в морских сероцветных глинах («лингуловый» горизонт) встречаются только геохимические аномалии меди и эпигенетическая малахитовая минерализация, а сульфидная минерализация меди – в более поздних вятском и каргалинском типах. Вероятно, первичная концентрация меди в «лингуловых» глинах происходила путем ее сорбции компонентами разлагающейся органики и монтмориллонитом. В последующем осуществлялся вынос меди элизионными водами «лингулового» горизонта в иловые воды казанского моря и реликтовых водоемов с ее переосаждение в органических остатках при участии сульфатредуцирующих бактерий.

Влияние эндогенных факторов на формирование угольных пластов и вертикальную миграцию рудного вещества. В отношении рассматриваемых объектов проблема имеет два аспекта.

Первый предполагает влияние эндогенного дыхания Земли на углеобразующие процессы и, как следствие, – на свойства углей (в том числе и рудоаккумулирующие). Вопросы флюидогенного преобразования углей активно разрабатываются В.Н. Труфановым с соавторами (2004). О возможном участии глубинных флюидов в углеобразующих процессах свидетельствует закономерное изменение степени метаморфизма визейских углей относительно Южно-Татарского свода, в центральной части которого зафиксирован повышенный тепловой фон (Христофорова и др., 2004).

Второй аспект заключается в возможности вертикального переноса рудного вещества глубинными флюидами. В этой связи существует проблема рудного вещества при формировании пермских медепроявлений. По разным оценкам они содержат от десятков до сотен тысяч тонн меди, для объяснения которых привлекались различные гипотезы. Среди них доминируют терригенный снос с Урала (Наркелюн, Салихов, Трубачев, 1983), вынос меди с кислыми болотными водами (Полянин, Изотов, 1967), выщелачивание красноцветных толщ (Перельман, 1959; Лурье, 1988; Габлина, 1997), участие рассолов галогенных толщ (Кореневский, 1973), возгон меди в составе нефтяных вод (Чайкин и др., 1997). По представлениям А.А. Маракушева (1999) рудное вещество стратиформных месторождений имеет эндогенную природу. Исследования автора свидетельствуют о гетерогенности концентраций меди (Хасанов, 2000). В разрезе палеозойского осадочного чехла выявлены многочисленные геохимические аномалии меди и проявления медной минерализации. Однако масштабы гидрообмена между поверхностными и глубинными слоями земной коры по имеющимся данным не велики. Основным источником меди являются, по всей видимости, являются пестроцветные пермские отложения. Перемещение основной массы рудного вещества происходит в зоне активного гидрообмена, на что указывает многоярусное строение пермских рудных залежей.

7. ЭВОЛЮЦИЯ УГЛЕОБРАЗОВАНИЯ И СОПУТСТВУЮЩЕГО РУДОГЕНЕЗА НА ВОСТОЧНО-ЕВРОПЕЙСКОЙ ПЛАТФОРМЕ

Закономерности размещения областей углеобразования и аридного меденакопления на Восточно-Европейской платформе (ВЕП). В размещении углепроявлений наблюдается отчетливо выраженный стратиграфический контроль, который сопровождается закономерным их размещением в пространстве. В каждом из рассматриваемых периодов углеобразование, возникнув на северо-востоке платформы, постепенно омолаживаясь, смещается в юго-западном направлении. Аналогичная картина наблюдается и в отношении стратиформных медепроявлений типа медистых песчаников и

сланцев с той лишь разницей, что они не встречаются в каменноугольных отложениях. Области распространения угленосных и меденосных отложений в девоне и перми территориально совпадают. Очаги меденакопления приурочены к периферии областей углеобразования, что связано с их возникновением на границе гумидного и аридного типа литогенеза. Распространение моноклиматических отложений носит закономерный характер в пространстве и во времени, что обусловлено смещением климатических зон и трансгрессивно-регрессивными перемещениями границ бассейна морского осадконакопления – региональный и локальный (внутрибассейновый) факторы стратиграфического контроля.

Геологические причины эволюции литогенеза на Восточно-Европейской платформе. Закономерное образование и пространственное смещение моноклиматических отложений на территории ВЕП в палеозое может быть объяснено с позиций мобилизма. Перемещение литосферной плиты (Буров, 2003) вкост климатических зон, очевидно, должно было привести к изменению условий осадконакопления (Хасанов, 2005). По палеомагнитным данным, Восточно-Европейская плита в позднем палеозое совершала дрейф из южных широт ($20-30^{\circ}$ в девоне) в северные ($20-26^{\circ}$ в перми). При этом она пересекла влажную тропическую (экваториальную) зону и зоны сухих субтропиков, расположенных по законам циркуляции атмосферных масс на уровне параллелей $20-30^{\circ}$ по обе стороны экватора (Егоров, 1992). В результате на территории ВЕП в течение девона – перми произошла закономерная смена аридного (девон) типа литогенеза на гумидный (в карбоне) и снова на аридный (пермь).

Палеогеографические предпосылки угле- и рудообразования на востоке Восточно-Европейской платформы в палеозое и их эволюция.

1. В среднем девоне на платформе царил в целом жаркий и сухой климат, но в ее северо-восточной части (современный Тиман) вблизи океанического побережья стали возникать очаги углеобразования, окруженные обширными областями красноцветной седиментации. Фрагменты наземной растительности (лепидофитов, папоротников) из ареалов произрастания водными потоками выносились в окружающую зону аридного литогенеза. В процессе захоронения в них получили развитие процессы биогенной сульфатредукции, приведшие к медному рудообразованию. В позднем девоне на востоке ВЕП происходит некоторое увлажнение климата, разрастание участков с наземной растительностью и развитие процесса углеобразования. Скопления растительности и связанные с ними мелкие торфяники стали появляться в пределах Московской синеклизы, Казанско-Кировского прогиба и Воронежской антеклизы, где возникли необходимые для меденакопления геохимические барьеры.

2. В раннем карбоне Восточно-Европейская плита постепенно входит в увлажненную приэкваториальную область. На ее территории постепенно,

со смещением в юго-западном направлении, происходит гумидизация климата и углеобразование. В связи с наследованием девонских палеоструктур углеобразование в карбоне продолжалось практически в тех же регионах, расширив при этом свою площадь. В радаевско-тульское время углеобразование охватило восточную и северную половины платформы, где условия отличались некоторой засушливостью (Камский, Московский, Кизеловский бассейны). Южная граница области распространения углеобразования ограничивалась южным склоном Воронежской антеклизы, Днепровско-Донецкой, Припятской и Львовско-Волынской впадинами. Донецкий прогиб был занят морским бассейном. В конце тульского времени в рассматриваемой области условия для заболачивания и углеобразования прекратились в связи с новой трансгрессией моря. В поздневизейско-серпуховское время углеобразование проявилось в Днепровско-Волынской впадине. В башкирском и начале московского века среднего карбона углеобразование возобновилось, сместившись при этом на южную окраину платформы (Донецкий прогиб, Днепровско-Донецкая и Львовско-Волынская впадины). В позднем карбоне происходит постепенное сокращение площадей седиментационных бассейнов. В каменноугольном периоде на всей территории ВЕП не отмечается очагов меденакопления, что связано с повсеместным распространением гумидного типа литогенеза и отсутствием соседствующих с областями углеобразования красноцветных отложений.

3. Пермский период характеризуется кардинальными изменениями существовавшей ранее палеогеографической и палеоклиматической ситуации. Внутриматериковые моря каменноугольного периода начинают исчезать, что было обусловлено как уральской коллизией, так и началом карбон-пермского оледенения (Ершов, 1996). Оледенение охватило преимущественно южное полушарие и достигло своего пика в раннепермское время – примерно 280 -300 млн лет назад, когда площадь развития материковых ледников достигала 35-45 млн км², приводя к отступлению эпиконтинентальных морей. В пермском периоде увлажнение климата в связи с вхождением плиты в северную умеренную гумидную зону проявилось на ее северо-востоке и распространилось по приуральской окраине, создавая благоприятные предпосылки для углеобразования. В конце ранней перми началось углеобразование в Печорском бассейне. В Днепровско-Донецкой впадине (Донецкий бассейн) в результате смещения аридной зоны происходит затухание углеобразования. В условиях климатических и геохимических контрастов начинается формирование медного оруденения, связанного с содержащими углефицированные растительные остатки отложениями картамышской свиты. В равнинных областях Волго-Уральского региона и в предгорьях Урала в пермском периоде установился в целом сухой и жаркий (аридный) климат. Цикличное развитие ледников на Уральском хребте

приводило то к интенсивному поступлению воды и терригенного материала, то к осушению территории. В условиях максимального развития оледенения происходило, очевидно, образование сульфат-карбонатных толщ раннепермского возраста. В период потепления (позднепермское время) в результате таяния льдов и увеличения стока (водного и твердого) на равнину образовалась красноцветная уфимская моласса, перекрывшей осадки раннепермского солеродного бассейна. Наиболее крупная трансгрессия произошла в казанское время (казанская трансгрессия) с максимумом в байтуганско-камышлинское время. Следствием казанской трансгрессии стало местное увлажнение климата и возникновение торфяников на прибрежной суше (пермское углеобразование) в Волго-Уральском регионе. Благоприятные для углеобразования условия не были долгими. Это подтверждается малой мощностью угольных пластов казанского века (до 1 м в Голюшурме) и морского эквивалента угленосной формации, горизонта «лингуловых глин» (15-20 м), на формирование которого по данным Нургалиева Д.К. (1997) потребовалось 10-20 тыс. лет. На некотором удалении от побережья расстилалась область красноцветной седиментации, в которую водотоками из увлажненных районов территории и предгорий Урала приносились обломки древесной растительности. В начале татарского века на платформе устанавливается континентальная обстановка. Глобальное потепление климата в конце пермского периода и таяние горных ледников привели к массовому стоку воды на равнину и известной пресноводной трансгрессии в татарское время (Игнатьев, 1976).

Цикличность накопления моноклиматических формаций и их парагенезис на рассматриваемой территории в палеозое были обусловлены закономерными климатическими изменениями, что может быть положено в основу прогнозно-минерагенических исследований.

8. НЕКОТОРЫЕ ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Выявленная генетическая взаимосвязанность процессов углеобразования и рудогенеза позволяет сменить методологию поисков их продуктов и прогноза свойств углей и состава рудных компонентов. Ниже кратко изложены некоторые направления практического использования полученных в ходе исследований литолого-геохимических результатов.

Влияние ЭП на возможные направления использования углей. Высокие цены на нефть и газ на мировых рынках стимулируют вовлечение в экономику альтернативных сырьевых ресурсов. Ресурсный потенциал Камского бассейна составляет 2,7 млрд тонн. Угли являются дешевым многофункциональным сырьем, способным заменить высококалорийные энергоносители и пригодным для технологического использования в промышленности. Изучение распределения микроэлементов и условий их накопления в углях необходимо, с одной стороны, для решения проблем их

комплексного промышленного освоения, с другой – для минимизации негативных экологических последствий. Освоение угольно-сырьевых ресурсов Камского бассейна возможно в двух основных направлениях. Первое направление предполагает эффективное технологическое использование угля, второе – развитие скважинных (дистанционных) технологий отработки угля на месте естественного залегания.

В рамках первого направления большое значение имеет вещественный состав углей. Зола визейских углей обогащена оксидами алюминия и кремния. Это позволяет использовать золу углей в качестве пигмента белого цвета в производстве красок, керамики, резины и пластика (Патент, 2004). Обнаружение повышенных концентраций благородных и редкоземельных элементов в углях Камского бассейна является фактором возрастания их ценности как комплексного сырья.

Второе направление предполагает освоение угольных месторождений передовыми дистанционными технологиями. В течение длительного времени на месторождениях СССР использовалась технология подземной газификации углей (ПГУ). Ранее высказывались предложения газифицировать визейские угли на территории Татарстана (Блудоров, 1968; Ларочкина, Гафуров, 1997). Проведенная нами геолого-экономическая оценка ПГУ показала возможность его реализации (Гатиятуллин и др., 1998; Петрографические типы ..., 2001; Гафуров, Хасанов, 2002) в современных условиях при наличии потребителя. Высокое содержание в золе тугоплавких компонентов, низкое содержание потенциально токсичных компонентов и естественных радионуклидов расширяет возможности использования генерируемого газа без его дополнительной очистки.

Методологические принципы прогноза угольных и ассоциирующих с ними рудных МПИ. Парагенезис углеобразования и рудогенеза может служить основой прогноза и согласованного поиска угольных и некоторых типов рудных месторождений. Как показывают проведенные исследования, критерием типизации медного оруденения являются условия залегания и характер ископаемого органического вещества. С девона в формировании оруденения начинают принимать продукты разложения высшей наземной растительности, что принципиально меняет характер рудогенеза. Это требует изменения подхода к его прогнозу и направлению поисков в связи с изменением условий локализации рудного вещества. К областям, благоприятным для поисков осадочных месторождений меди, могут быть отнесены зоны древнего паралического углеобразования вблизи жарких и засушливых климатических поясов. Поисковым признаком могут служить углепроявления паралического типа, т.к. необходимым условием возникновения рудообразующего процесса является наличие морской воды – источника сульфат-иона. Исходя из палеоклиматической зональности, можно наметить два основных региона, имеющих по совокупности признаков

перспективы на поиски месторождений меди – территория Московской синеклизы и южный участок Казанско-Кировского прогиба.

Разграничение литофациальных комплексов по литолого-геохимическим признакам. Распределение рудного вещества в палеозойских отложениях Татарского свода отчетливо контролируется не только минеральным составом пород, но и присутствием в породах ископаемого ОВ. Литолого-геохимическая неоднородность пермских отложений может быть использована для расчленения и сопоставления их разрезов (Сунгатуллин, Хасанов, 1997; Хасанов, Новиков 1997; Хасанов и др., 2003), что актуально при недостаточности палеонтологического материала и частой фациальной сменяемости. Результаты расчленения могут использоваться для выделения маркирующих горизонтов при поисково-разведочном бурении на природные битумы, высоковязкие нефти и другие полезные ископаемые в пермских отложениях Татарстана.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты проведенных исследований заключаются в следующем.

1. С позиций палеогеографической эволюции охарактеризованы геолого-геохимические условия углеобразования в центральной части Волго-Уральской антеклизы и рассмотрена роль углеобразующих процессов в осадочном рудогенезе. Смежное пространственное и стратиграфическое залегание угленосных и сопутствующих им формаций и экзогенного оруденения, обусловленное палеогеографическими причинами, позволяет рассматривать их в едином комплексе. Пространственно-временная ассоциация органоминеральных и рудных образований может служить основой для специальных прогнозно-минерогенических исследований.

2. Особенности химического состава неорганического вещества палеозойских углей находятся в прямой зависимости от петрофонда областей питания и особенностей биогенной сульфатредукции, обусловленных ландшафтно-геохимической обстановкой в период торфяно-болотной седиментации. Основными факторами являются: в карбоне - карбонатное обрамление торфяных болот, обусловившее дефицит фемических минералов и преобладание кремния и алюминия в визейских углях; в перми – широкое распространение терригенных красноцветных отложений с обилием салических, фемических и труднорастворимых в аридных условиях карбонатных минералов. Сернистость углей и содержание сульфидов регулируются соотношением растворенного сульфат-иона и реакционноспособного металла. Зависимость вещественного состава и свойств углей от геолого-геохимических условий углеобразования позволяет осуществлять прогноз

их качества, химико-технологических свойств и минералого-геохимических особенностей.

3. Особенности распределения и концентрации элементов-примесей в палеозойских угольных пластах Волго-Уральского региона обусловлены различием геолого-геохимических условий формирования бассейнов углеобразования. Специфика состава и концентраций элементов-примесей в палеозойских углях определяется двумя факторами – петрографическим составом областей питания (метаморфические комплексы в девоне, терригенно-карбонатные отложения в карбоне, магматические породы в перми) и контактированием угольного вещества с подземными водами. Выявлено фракционирование РЗЭ в углях, обусловленное осадочной дифференциацией вещества, приводящей к изменению соотношений РЗЭ в осадках и их концентрация в ОБ углей в изменившихся пропорциях.

4. Уточнена и детализирована роль захороненных растительных остатков в медном рудогенезе. В условиях аридного литогенеза она заключается, прежде всего, в создании локальных геохимических барьеров. Аккумуляция меди происходила различными способами – сорбция компонентами разлагающейся органики и глинистыми минералами (эпигенетический барьер) и в результате биогенной сульфатредукции в органических остатках (сингенетичный барьер). Рудообразование носило многоэтапный характер. Изменение гидрохимического режима во вмещающих породах приводило к изменению характера минералообразования в растительных остатках (сульфидизация, кремнефикация).

5. Закономерности распределения рудного вещества в палеозойских отложениях рассматриваемой территории находятся в зависимости от количественного и качественного состояния ископаемого органического вещества, что может служить признаком для геохимического разграничения пермских литофациальных комплексов, их минерагенического районирования и выявления рудной специализации. Литолого-геохимическая зональность пермских отложений может быть эффективно использована для расчленения и сопоставления разрезов.

СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Попутная оценка визейских залежей угля при геологоразведочных работах на нефть./ Ш.З. Гафуров, И.А. Ларочкина, Е.А. Тарасов, Р.Р. Хасанов // Проблемы геологии Поволжья: материалы II регионального совещания. – Казань, 1997. – С. 96- 98.

2. Кристаллический фундамент Татарстана и проблемы его нефтегазоносности / Р.Х. Муслимов, Н.Е. Галдин, Р.Р. Хасанов [и др.]; отв. ред. Р.Х. Муслимов, Т.А. Лапинская. – Казань: Дента, 1996 – 487 с.

3. Медное оруденение Нырты-Таканышского рудного поля Вятско-Камской меденосной полосы / В.Г. Изотов, Р.Р. Хасанов, В.И. Фролов, В.А. Гензе, Д.О. Петриченко // Проблемы геологии твердых полезных ископаемых Поволжского региона: сб. ст. – Казань, 1997. – С.117-119.

4. The use of methods of mathematical statistics for providing geochemical criteria of determination of stratigraphical units in polyfacies of Upper Permian of Volga-Urals region / R.R. Khassanov, A.A Novikov // The VI-th International Symposium on Application of Mathematical methods Computers in Mining, Geology and Metallurgy. Proceedings Volume. MA. – Prague, 1997. – MA8.

5. Стратотипы и опорные разрезы верхней перми Приказанского района (Материалы к международному симпозиуму "Верхнепермские стратотипы Поволжья") / Б.В. Буров, В.С. Губарева, Р.Р. Хасанов [и др.] отв. ред. Б.В.Буров, В.С. Губарева – М.:ГЕОС,1998. – 105 с.

6. Международный симпозиум "Верхнепермские стратотипы Поволжья". Путеводитель геологической экскурсии / В.В. Силантьев, И.Я. Жарков, Р.Р. Хасанов [и др.]; отв. ред. В.В.Силантьев. – Казань, изд-во Казан. ун-та, 1998. – 69 с.

7. Условия локализации и геохимические особенности верхнепермских углепроявлений Волго-Уральской области / Ш.З. Гафуров, Р.Р. Хасанов // Закономерности строения осадочных толщ: тез. докладов III Уральского литологического совещания. – Екатеринбург, 1998. – С. 190-193.

8. Geochemical correlation of polyfacies sediments of the Upper Permian of the eastern Russian Platform / R.Kh. Soungatoulline, R.R. Khassanov and A.A. Novikov, 1998:11:30. Proceedings of the Royal Society of Victoria, 110 (1/2). – 227-233 pp

9. Geochemical Study of the Upper Permian Rocks of the Volga-Uralian Region / R.R. Khassanov // Stratotypes and Reference Sections of the Upper Permian in the Volga and Kama Riven. Editors: N.K.Esaulova, V.R.Lofovsky, A.Yu.Rozanov. - Moscow: GEOS, 1998. –137-149 pp.

10. Геолого- экономическая оценка угольных залежей на территории Республики Татарстан / Ш.З. Гафуров, Н.С. Гатиятуллин, Р.Р. Хасанов // Научный Татарстан. – 1998. – № 2. – С. 26-29.

11. Микроэлементы в углях Камского угольного бассейна: / Р.Р. Хасанов, Ш.З. Гафуров // Геология и современность: тез. докладов Юбилейной конференции. – Казань: Изд- во КГУ, 1999. – С. 151 – 153.

12. Геохимическая эволюция позднепермского осадочного бассейна Волго-Камского региона / Р.Р. Хасанов // Верхнепермские стратотипы Поволжья: доклады Международного симпозиума (28 июля-3 августа 1998 г.). – М.: ГЕОС, 1999. – С.151-156.

13. Угольный тип / Ш.З. Гафуров, Р.Р. Хасанов // Методическое руководство по поискам, оценке и разведке месторождений твердых нерудных

полезных ископаемых Республики Татарстан: в 3-х ч. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1999. – Ч.1. Нормативно-правовые, организационные и геолого-экономические основы проведения геологоразведочных работ. – С. 209-223 .

14. Угольный тип / Ш.З. Гафуров, Р.Р. Хасанов // Методическое руководство по поискам, оценке и разведке месторождений твердых нерудных полезных ископаемых Республики Татарстан: в 3-х ч. - Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2000. – Ч. 2. Методика поисков и оценки. – С. 375-392.

15. Камский угольный бассейн / Ш.З. Гафуров, И.А.Ларочкина, А.А.Тимофеев, Р.Р. Хасанов // Угольная база России. – М.: ЗАО “Геоинформмарк” 2000. – Т. 1. Угольные бассейны и месторождения европейской части России. – С.133 - 169.

16. Оценка визейских залежей Камского угольного бассейна при ГРП на нефть / Ш.З. Гафуров, Р.Р. Хасанов // Разведка и охрана недр. – 2000. – № 6. – С.37-41.

17. Перспективность изучения качества углей Камского бассейна / Ю.Н. Корнилов, Р.Р. Хасанов // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Европейской территории России и Урала: материалы региональной конференции. – Екатеринбург, 2000.- Кн.2. – с. 94.

18. Парагенетические связи меде- и угленакопления в верхней перми Волго-Уральского региона / Р.Р. Хасанов // Литология и полезные ископаемые Центральной России: материалы к литологическому совещанию (Воронеж, 3-8 июля 2000 г.) – Воронеж: Воронежский государственный университет, 2000 – С. 96-97.

19. Эндогенные источники меди при формировании оруденения Вятско-Камской меденосной полосы / Р.Р. Хасанов // Мониторинг геологической среды: активные эндогенные и экзогенные процессы: материалы Первой Всероссийской конференции (10-15 ноября 1997 г.). – Казань, Изд-во Казанск. унив-та, 2000. – С. 345-351.

20. Угленосность визейских отложений Камского бассейна на территории Татарстана / А.А. Тимофеев, Ш.З. Гафуров, Р.Р. Хасанов // Ресурсный потенциал твердых горючих полезных ископаемых на рубеже XXI века: труды X Всероссийского угольного совещания. – Ростов-на-Дону: ВНИГРИуголь, 2001. – С.98-100.

21. Подземная газификация – перспективный способ освоения визейских залежей Камского угольного бассейна // Ш.З. Гафуров, Н.С. Гатиятуллин, Р.Р. Хасанов / Ресурсный потенциал твердых горючих полезных ископаемых на рубеже XXI века: труды X Всероссийского угольного совещания. – Ростов-на-Дону, ВНИГРИуголь, 2001. - С.200-202.

22. Угольный тип / Ш.З. Гафуров, Р.Р. Хасанов // Методическое руководство по поискам, оценке и разведке месторождений твердых нерудных полезных ископаемых Республики Татарстан: в 3-х ч. – Казань: Изд-во Ка-

зан. ун-та, 2001. – Ч. 3. Методика разведки и геолого-экономической оценки. – С. 219-229.

23. Петрографические типы визейских углей Камского бассейна. Атлас // Р.Р.Хасанов, Л.Я. Кизильштейн, Ш.З. Гафуров, И.А. Ларочкина [и др.]; отв. ред. Хасанов Р.Р. – Казань., Изд-во Казан. ун-та, 2001. – 176с.

24. Углефикация органического вещества как фактор стадийности осадочного рудообразования / Р.Р. Хасанов, А.А. Галеев // Материалы 1 Российского совещания по органической минералогии – СПб: СПбГУ, 2002. – С. 29-30.

25. Экономические и геоэкологические аспекты добычи техногенного газа из угольных месторождений Камского бассейна / Ш.З. Гафуров, Р.Р. Хасанов // Проблемы комплексного использования техногенных месторождений угольного ряда: труды Всероссийского научно-технического семинара. – Ростов-на-Дону: ВНИГРИУголь, 2002. – С. 78-80.

26. The Kama coal basin./ Sh.Z.Gafurov and R.R. Khassanov // Georesources. International journal of science. – 2 (5), 2001. – P. 22-26.

27. Геохимические критерии расчленения стратиграфического разреза «немых» карбонатных толщ / Р.Р. Хасанов, Б.В. Успенский, А.А. Новиков, И.Р. Якимова // Геология нефти и газа. – 2003. – №4. –С. 53--56.

28. Минералообразующая роль захороненных растительных остатков в процессе гидрогенного медного рудогенеза / Р.Р. Хасанов, А.А. Галеев // Изв. вузов. Геология и разведка. – 2004. – №1. – С.18-22.

29. Кремнефикация растительных остатков в процессе осадочного медного рудогенеза / Р.Р. Хасанов, А.А. Галеев // Кварц. Кремнезем: материалы Международного семинара (Сыктывкар, 21-24 июня 2004 г) – Сыктывкар: Геопринт, 2004. – С. 272--273.

30. Биогенное рудообразование в палеозойских формациях Татарского свода / Р.Р. Хасанов // Биокосные взаимодействия: Жизнь и камень: материалы 2 Международного симпозиума (23-24 июня 2004). – СПб.: 2004. – С.138-141.

31. Фоссилизация растительных остатков как фактор осадочного медного рудообразования свода / Р.Р. Хасанов, А.А.Галеев // Биокосные взаимодействия: Жизнь и камень: материалы 2 Международного симпозиума (23-24 июня 2004). Санкт-Петербург, 2004. – С.141-144.

32. Условия осадконакопления и образования полезных ископаемых на востоке Восточно-Европейской платформы в пермском периоде / Р.Р.Хасанов // Материалы чтений, посвященных 170-летию Н.А.Головкинского, 160-летию А.А. Штукенберга, 200-летию геологического музея. – Казань: Изд-во Казанск. ун-та, 2004. – С. 165-169.

33. Пат. №2237075 Российская Федерация, МПК⁷ С 09 D 7/12, С 08 K 3/36, С 01 B 33/26. Способ получения пигмента белого цвета. / Гатиятуллин Н.С., Хасанов Р.Р., Гафуров Ш.З., Гонцов А.А., Косинский В.А.; заяви-

тель и патентообладатель Открытое акционерное общество «Татнефть» им. В.Д.Шашина (RU) – 2002132161; заявл. 21.11.02; опубл. 27.09.04, Бюлл. №27. – 6 с.

34. Палеогеографические факторы формирования угленосных толщ на востоке Восточно-Европейской платформы в позднем палеозое / Хасанов Р.Р. // Новые идеи в науках о Земле: материалы докладов VII Международной конференции. – Москва, 2005. – Т.1. – С.157.

35. Парагенезис органического и рудного вещества в осадочных формациях палеозоя на востоке Восточно-Европейской платформы / Р.Р. Хасанов // Материалы II Российского совещания по органической минералогии. – Петрозаводск: ИГ КарНЦ РАН. 2005. – С. 193-195.

36. Опыт исследования углей и ископаемых растительных остатков спектроскопическими методами / Р.Р. Хасанов, А.А. Галеев // Спектроскопия, рентгенография и кристаллохимия минералов: материалы докладов Международной научной конференции (27-29 сентября 2005г). – Казань, 2005. – С. 247- 250.

37. Рудная минерализация угленосных формаций и их обрамления: состав и генетическое значение / Р.Р. Хасанов // Уч. зап. КГУ: Серия естественных наук: кн. 3, т. 147. – 2005– С. 27-36.

38. Химизм неорганического вещества углей центральной части Волго-Уральской антеклизы. / Р.Р. Хасанов // Литохимия в действии: материалы второй всерос. школы по литохимии (Сыктывкар: 13-17 марта 2006). – Сыктывкар: Геопринт, 2006. – С. 85-87.

39. Геолого-геохимические факторы оруденения в палеозойских угленосных формациях центральной части Волго-Уральской антеклизы / Р.Р.Хасанов // Изв. вузов. Геология и разведка. 2006. – №2. – С. 36-41.

40. Conditions of localization and geochemical features of Upper Permian coal seams of the Volga-Urals region / R.R. Khassanov, Sh.Z. Gafurov // The Permian of Eastern Tethys: Biostratigraphy, Palaeogeography and Resources: abstract in The Strzelecki International Symposium (30 November-3 December 1997). – Melbourne, Australia, 1997 – P. 74-75.

41. Coal potential of the Kama coalfield of the Volga-Ural region, East european platform / Sh.Z.Gafurov, N.S.Gatiatullin, R.R.Khassanov, A.A.Timofeev, // Coal geology, Exploration and Evaluation, Utilization technologies, Energy policies, coalbed methane and Environmental impacts: abstracts of the 4th European Coal conference (September 26-28, 2000, Ustron, Poland). Ustron, Poland, 2000. – P. 22.

42. Geochemical evolution of the Late Permian Basin (Volga-Kama region) as a basis for correlation / R.R. Khassanov and A.A.Novikov // The Carboniferous and Permian: abstract in "XIV International congress (August 17-21, 1999), Calgary, Alberta, Canada, 1999. – P. 74.

43. Coal of the Kama coalfield (east of East-European platform): resources, quality, geochemistry / R.R.Khassanov and Sh.Z.Gafurov // The Carboniferous and Permian: abstract in "XIV International congress (August 17-21, 1999), Calgary, Alberta, Canada, 1999. – P. 74.

44. Coals of the Kama basin in the ore formation at the East European Platform / R.R.Khassanov, Sh.Z. Gafurov // Abstract of the 31st Session of the International Geological Congress (6-17 August 2000, Rio de Janeiro, Brazil) - Rio de Janeiro, Brazil, 2000. – P. 246.

45. Evolution of their composition and geochemical specialization of Coals of the Kama coalfield (Volga-Ural region, Russia) / R.R. Khassanov // Coal geology, Exploration and Evaluation, Utilization technologies, Energy policies, coalbed methane and Environmental impacts: abstracts of the 4th European Coal conference (September 26-28, 2000, Ustron, Poland). Ustron, Poland, 2000. – P. 39-40.